

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Hidroxiclорuros mixtos de cadmio y níquel

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Carmen Parada Cortina

DIRECTOR:

Enrique Gutiérrez Ríos

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322355375

T1

546

PAR

HIDROXIICLORUROS MIXTOS
DE CADMIO Y NIQUEL

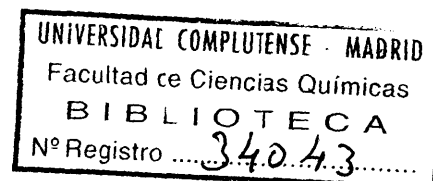
L16518433

C34910499

TESIS DOCTORAL

por

María del Carmen Parada Cortina



Madrid, 1978

MI AGRADECIMIENTO A todas aquellas personas que han colaborado en la realización de este trabajo:

Prof. Dr. D. Enrique Gutierrez Rios, Director del Instituto de Química Inorgánica "Elhuyar" del C.S.I.C., en cuyos laboratorios se ha realizado la presente memoria.

Dr. D. Oscar García Martínez, Director de esta Tesis, cuya orientación científica ha sido decisiva en la realización de la misma.

Dr.D. Alejandro Guerrero Laverat y Dra. D^a Araceli Ramírez García, por sus inestimables sugerencias y útiles enseñanzas.

Dras. D^a María Paz Torres Gómez y D^a Gloria Zurano Hernández, por su continuo estímulo y ayuda a lo largo de todo el trabajo.

Por último, a todos mis amigos del Instituto de Química Inorgánica, que de algún modo han contribuido a que este trabajo se llevará a cabo.

W. = Angel Pardo

I N D I C E

	Pag.
I.- INTRODUCCION	
I.1.- Concepto de sales básicas	1
I.2.- Reacciones de formación	4
I.3.- Composición química	7
I.4.- Estabilidad	8
I.5.- Estructura de las hidroxisales	11
I.6.- Hidroxicloruros con estructura en capas sencillas	13
I.7.- Hidroxisales con estructura en capas dobles	27
II.- HIDROXICLORUROS DE CADMIO Y NIQUEL	
II.1.- Hidroxicloruros de cadmio	34
II.2.- Hidroxicloruros de níquel	38
II.3.- Hidroxisales dobles	45
II.3.1.- Hidroxicloruros dobles de níquel y cobre	45
II.3.2.- Hidroxicloruros dobles de níquel y cobalto	47
II.3.3.- Hidroxicloruros dobles de níquel y cinc	49
II.3.4.- Hidroxicloruros dobles de cadmio	51

III.- PARTE EXPERIMENTAL

III.1.- Objeto del trabajo	53
III.2.- Análisis químico	55
III.3.- Microscopía electrónica	59
III.4.- Difracción de Rayos-X	60
III.5.- Síntesis de los hidroxiclорuros mixtos de cad mio y níquel	61

IV. RESULTADOS

IV.1.- Serie 0,2 M	65
IV.2.- Serie 0,5 M	106
IV.3.- Serie 0,7 M	129
IV.4.- Serie 1 M	149
IV.5.- Serie 2 M	170

V.- ESTUDIO DE LA "Fase b"

V.1.- Estudio de la "fase b" mediante difracción de Rayos-X	189
V.2.- Descomposición térmica	198

VI.- CONCLUSIONES

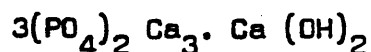
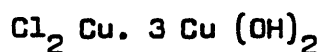
VII.- BIBLIOGRAFIA

I.- INTRODUCCION

I.1.- CONCEPTO DE SALES BASICAS

Son un conjunto de sustancias que pueden obtenerse de muy distinta forma. Algunas de ellas aparecen como productos de corrosión de ciertos metales, otras como productos naturales, pero en general se obtienen en el Laboratorio, mediante hidrólisis parcial de sales metálicas.

En un principio este conjunto de compuestos se consideraron como compuestos de adicción de hidróxidos u óxidos con sales, de modo que se establecieron fórmulas que, de acuerdo con su composición, podían representarse de la siguiente manera:



Estas consideraciones datan de la época, en que la molécula representaba una entidad y por consiguiente estos compuestos podían ser interpretados como una asociación de hidróxidos y de sales.

Más tarde Werner intentó explicarlos a partir de su teoría de los complejos, puesto que en muchos casos por ejemplo, en los haluros complejos, existen grupos OH juntamente con los iones haluro, de manera que la composición química de estas sustancias podía ser expresada de la misma forma.

Sin embargo, a pesar de los intentos de Werner, estos compuestos no pudieron ser incorporados a la Química de los complejos, puesto que sus propiedades eran bien distintas.

Su conocimiento definitivo no se estableció hasta que se pudieron utilizar métodos roentgenográficos para el estudio de la estructura cristalina de los sólidos.

De acuerdo con su composición podemos decir que , las sales básicas son compuestos en los cuales existen: iones de un metal M^{n+} , aniones de una sal X^{n-} y además iones OH^- ó iones O^{2-} , ó los dos a la vez.

Se puede decir entonces que toda sustancia sólida, en cuya composición figuren estos constituyentes es una sal básica.

De acuerdo con su composición serán sustancias que se parezcan por una parte a las sales, en las cuales no existen iones OH^- , ni iones O^{2-} y por otra a los óxidos e hidróxidos, donde no existen los aniones X^{n-} .

Ahora bien, consideradas las sales básicas, como aquellos compuestos, en los cuales existen las especies anteriormente mencionadas, se observa que hay un numeroso grupo de sustancias que responden a las características anteriores, pero cuyo anión es un oxianión con tendencia a la polimerización, como es el caso de los silicatos, fosfatos, arseniados, etc., en los que las características estructurales vienen impuestas por el oxianión, siendo por tanto tales características las mismas que la de la sal.

De esta forma muchos compuestos que por su constitución habría que encuadrarlas dentro del grupo de las sales básicas, debido a la existencia en su composición de los iones O^{2-} ó OH^- , pero que no afecta a sus características estructurales, no

las consideramos como tales.

Estos hechos se pueden explicar de una forma sencilla, por ejemplo en el hidroxapatito, cuya fórmula de constitución puede ser representada por $3(\text{PO}_4)_2 \text{Ca}_3 \cdot \text{Ca} (\text{OH})_2$. Si en este compuesto se sustituyen los iones OH^- por iones F^- , se obtiene otro compuesto cuya fórmula es: $3(\text{PO}_4)_2 \text{Ca}_3 \cdot \text{Ca} \text{F}_2$, que resulta ser isomorfo al anterior, poniéndose de manifiesto, por tanto, que la existencia de iones OH^- en el primero, no afecta a la estructura del cristal, que viene impuesta por el anión fosfato polimerizado.

Podemos concluir entonces, que estos compuestos, en los que existen oxianiones con tendencia a la polimerización, no forman un grupo definido, puesto que sus características estructurales son las que derivan del oxianión existente en la sal.

Además de las sustancias descritas anteriormente, existe otro grupo muy numeroso de ellas, en las que las características estructurales no vienen impuestas por el anión, sino por el grupo OH^- de forma que su estructura cristalina se puede enjuiciar a partir de la red del hidróxido correspondiente, pudiendo tener lugar en ella ciertas modificaciones debido a la sustitución parcial de los iones OH^- por aniones.

A este tipo de sustancias son a las que nosotros llamamos SALES BASICAS.

Estos compuestos son los que se obtienen como productos de corrosión de algunos metales y sobre todo en el laboratorio a partir de la hidrólisis parcial de las sales metálicas,

especialmente de los metales pesados divalentes.

Estos estudios fueron iniciados por Feitknecht, en la Universidad de Berna, a partir del conocimiento estructural de los compuestos, mediante métodos de difracción de Rayos-X, siendo por tanto el punto de partida en el desarrollo de las investigaciones de estas sales, dando lugar posteriormente, a otras escuelas que trabajan sobre el mismo tema. Entre ellas, podemos citar el Instituto de Química Inorgánica "Elhuyar" del C.S.I.C., donde se han dirigido sobre este tema más de 10 Tesis doctorales y se han publicado medio centenar de trabajos de investigación sobre sales básicas:

Se han publicado ya varios trabajos de conjunto sobre estos compuestos, siendo el primero debido a H. Basset (1), publicado en 1947, más tarde uno de Feitknecht(2), traducido posteriormente al inglés (3) y algunos otros más recientes (4),(5), (6).

I.2.- REACCIONES DE FORMACION

Todos los métodos descritos en la Bibliografía para la obtención de las hidroxisales consisten siempre en hidrólisis parciales de las sales neutras (7).

Ahora bien, los compuestos que se obtienen como resultado de la hidrólisis dependen fundamentalmente de la concentración de la sal metálica y del tipo de agente precipitante que se emplee.

Se puede utilizar como agente precipitante una ba

se fuerte, como el hidróxido sódico, que da lugar a una hidrólisis rápida. Cuando se utilizan reactivos de este tipo y la reacción de preparación se trata de una hidrólisis parcial es preciso añadir menos cantidad de álcali que los equivalentes necesarios para la obtención del hidróxido correspondiente. Los productos así obtenidos son siempre altamente dispersos y aparecen como formas activas, generalmente en disposición desordenada, pero que al envejecer dan lugar a otras formas más estables de estructura microcristalina.

También, se pueden preparar hidroxisales por reacción de soluciones metálicas con óxidos, hidróxidos ó carbonatos de los mismos metales. Se utilizan además bases poco disociadas, como urea, hexametiltetramina, etc.

En este caso, puesto que la hidrólisis se efectúa de una forma lenta, se producen directamente compuestos estables, obtenidos a baja velocidad de reacción, y de mayor tamaño en el grano cristalino.

Además, se pueden obtener a partir de hidrólisis de las sales de ácidos débiles, sobre todo cuando la sal es muy soluble, ya que pueden formarse hidroxisales de basicidad creciente a medida que disminuye la concentración de la sal.

Hay que mencionar igualmente las hidroxisales que se obtienen en procesos de corrosión de metales. Algunos metales son atacados con moderada rapidez en presencia de soluciones de sus sales, especialmente bajo la influencia del oxígeno, de forma que se pueden originar hidroxisales (8).

Se debe tener en cuenta el hecho de que en cual-

quiera de los métodos descritos anteriormente, pueden utilizarse soluciones obtenidas a partir de sales del mismo metal con diferentes aniones ó viceversa, pudiéndose obtener de esta forma hidroxisales dobles ó mixtas.

Todo el conjunto de sustancias que se pueden formar en la preparación de hidroxisales, no sólo se deben a las diferencias de composición y de tamaño de grano, sino a la posibilidad que tiene una misma hidroxisal de existir en varias modificaciones cristalinas, teniendo una influencia decisiva en la obtención de una determinada fase, la forma en que se ha hecho la preparación de la misma. Es por ésto, por lo que en la obtención de todas las hidroxisales de un metal es preciso utilizar tantos métodos de preparación como sean posibles, ya que la composición de la sal básica depende fundamentalmente de su historia.

Estas hidroxisales recién precipitadas se encuentran con frecuencia, formando mezclas de dos ó más modificaciones metaestables que evolucionan con el tiempo hacia especies más estables, siendo necesario en el proceso de obtención de una determinada hidroxisal, elegir el método más adecuado.

Se requiere, por tanto, en la determinación de estas fases, el empleo de métodos tanto físicos como químicos, que permitan determinar la existencia de pequeñas cantidades de fases diferentes en compuestos de este tipo. Entre estos métodos, uno especialmente sensible es la Microscopía Electrónica.

I.3.- COMPOSICION QUIMICA

La determinación de la composición química en las hidroxisales, resulta muchas veces complicada.

En ciertos casos, no es posible preparar el compuesto puro, pudiendo tener lugar, además, la descomposición de los productos, en los procesos que son necesarios efectuar para aislarlos de sus aguas madres.

Por otra parte, hay que tener en cuenta la posible existencia de errores en los valores calculados, debido a los iones extraños que pueden estar adsorbidos en la superficie.

Para tener la certeza de que se trabaja con una fase única y que no coexisten en el sólido investigado mezclas de dos ó más fases, es indispensable la utilización conjunta de técnicas como difracción de Rayos-X, microscopio óptico, microscopía electrónica, que detectan pequeñas cantidades de una en el seno de otra.

Otro problema que se presenta en la determinación de la composición de las sales básicas es el cálculo del número de moléculas de agua de cristalización, por lo que generalmente se recurre a obtenerlo por diferencia.

Las fórmulas que indican la composición de las hidroxisales, se expresan muy frecuentemente como $\text{MeX}_2 \cdot n \text{ Me (OH)}_2 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$, que indican la proporción de sal a hidróxido, siendo las relaciones más comunes: 1:1 ; 1:3 ; 2:3 ; 1:2 ; 3:5 y 1:6.

Atendiendo a su composición se pueden distinguir

dos tipos diferentes de hidroxisales:

a) de composición constante.

b) de composición variable.

Se ha llegado a establecer, que en las hidroxisales de composición variable, ésta puede variar dentro de ciertos límites, puesto que los iones X^- y OH^- , pueden reemplazarse mutuamente en un intervalo definido de los mismos.

Por ejemplo, cuando el hidroxiclорuro II de níquel se precipita a partir de una solución de cloruro de níquel 0,5M, la composición que se obtiene es $Ni(OH)_{1,62}Cl_{0,38}$ (9), pero cuando la concentración de cloruro de níquel es de 3,5M, el producto que se produce corresponde a $Ni(OH)_{1,32}Cl_{0,68}$, pudiendo variar la composición del compuesto entre estos valores, que están próximos a los de una hidroxisal de composición media, que estaría representada por $Ni(OH)_{1,5}Cl_{0,5}$.

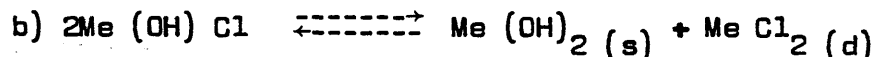
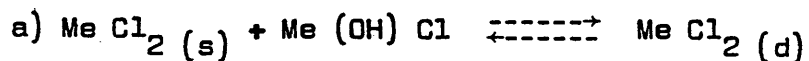
I.4.- ESTABILIDAD

El estudio de la estabilidad de las sales básicas, se puede realizar de acuerdo con la regla de las fases.

Una hidroxisal cualquiera, en contacto con la solución de la correspondiente sal metálica neutra, a una temperatura determinada, es estable en un intervalo definido de concentraciones de dicha sal.

Los equilibrios que pueden tener lugar en los distintos sistemas que coexisten en las condiciones anteriormente de

finidas pueden expresarse esquemáticamente por:



donde a) representa el equilibrio entre las fases sólidas y la solución metálica, y b) el equilibrio entre la hidroxisal sólida y el hidróxido sólido y la solución.

El límite inferior de estabilidad de la hidroxisal, coincide con la concentración de saturación de la sal neutra (c_s). el límite inferior es la concentración de equilibrio (c_g) para la coexistencia de la hidroxisal y el hidróxido. Cuando aparecen varias hidroxisales entre la sal neutra y el hidróxido, es preciso definir varios valores de c_g .

Existen, no obstante, hidroxisales que son inestables ó metaestables en todas las concentraciones de la sal neutra ó de sus iones metálicos.

Para la determinación de las concentraciones de equilibrio - c_g - es preferible comenzar por hallar el producto de solubilidad. Así, si se calcula el pH y por tanto la actividad de los iones OH^- , la concentración de los iones metálicos ($c_{\text{Me}^{2+}}$), y la de los aniones (c_{X^-}) en una solución que está en equilibrio con la hidroxisal $\text{Me (OH)}_m \text{X}_n$, se puede calcular un producto de solubilidad convencional (10):

$$K_s = c_{\text{Me}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^m \cdot c_{\text{X}^-}^n$$

Este producto de solubilidad, puede ser extrapolado a dilución infinita, al producto de solubilidad termodinámico (11), (12).

$$K_s = a_{Me^{2+}} \cdot a_{OH^-}^m \cdot a_{X^-}^n$$

La extrapolación puede hacerse graficamente ó por aplicación de la fórmula de Debye-Huckel, si se dispone de varias medidas en un gran intervalo de concentraciones. De esta forma, es posible a partir del producto de solubilidad del hidróxido y de las hidroxisales, calcular los límites de estabilidad y por tanto las concentraciones de equilibrio.

En los hidroxicloruros de cadmio, se han podido determinar de esta manera, los productos de solubilidad y los límites de estabilidad que se exponen en la tabla I.

TABLA I

Hidroxicloruros de Cadmio	Fórmula	P.S.	Fases coexistentes	c _g
I	Cd(OH) Cl	$3,2 \cdot 10^{-11}$	I/II	$1,1 \cdot 10^{-2}$
II	Cd(OH) _{1,25} Cl _{0,75}	$2,0 \cdot 10^{-12}$	II/IV	$6,3 \cdot 10^{-3}$
III	Cd(OH) _{1,33} Cl _{0,67}	$1,0 \cdot 10^{-12}$	III/Cd(OH) ₂	$7,4 \cdot 10^{-3}$
IV	Cd(OH) _{1,5} Cl _{0,5}	$6,0 \cdot 10^{-5}$	IV/Cd(OH) ₂	$1,7 \cdot 10^{-3}$
	Cd(OH) ₂	$6,0 \cdot 10^{-15}$		

De los datos anteriores se deduce, que el hidroxido

cloruro I de Cadmio es estable para altas concentraciones de iones Cd^{2+} , mientras que el hidroxiclорuro III es inestable ó metaestable en todas las concentraciones. El límite de estabilidad de las hidroxisales de mayor basicidad está sin embargo a mucha más baja concentración de los iones, como es el caso del hidroxiclорuro IV.

I.5.- ESTRUCTURA DE LAS HIDROXISALES

Ya hemos mencionado que la sistematización en el estudio de las sales básicas, no fué posible hasta que se pudo determinar su estructura cristalina por métodos roentgenográficos.

Estas investigaciones condujeron a poner de manifiesto, que la estructura de las sales básicas es análoga a la del $\text{Mg}(\text{OH})_2$, tipo C_6 grupo espacial $\text{D}_{3d}^3 - \text{P}_3 \text{m}_1$, en la cual los iones OH^- están en aglomeración compacta ocupando los cationes metálicos, los huecos octaédricos.

Los radios que los cationes metálicos deben poseer para ocupar estos huecos octaédricos, son los comprendidos entre $0,65 \text{ \AA}$ y $1,0 \text{ \AA}$ y este rango de valores son precisamente los que tienen los radios de los cationes divalentes de los metales de transición, por lo que será la estructura que más frecuentemente presenten.

Puede ocurrir, no obstante, que las especiales características de un determinado catión, impongan otro tipo de estructura, como ocurre en el caso del ión Zn^{2+} ó del ión Cu^{2+} .

El ión Zn^{2+} , tiene una gran tendencia a la tetra-

ordinación, por lo que ocupará en la aglomeración compacta los huecos tetraédricos. De otro lado, el ión Cu^{2+} , presenta un efecto Jahn-Teller notablemente marcado, lo que justifica que muchos de sus compuestos presentan estructuras plano-cuadredas.

Podemos decir por tanto, que salvo en algunos casos específicos, la estructura de los demás hidróxidos es del tipo C_6 , en algunas de sus tres modificaciones cristalinas.

La primera modificación que puede ocurrir, es aquella, en la cual, parte de los iones OH^- son sustituidos por otros aniones, ya sea de una forma estadística, ó bien de una manera regular, dando lugar a hidroxisales en capas sencillas. Se puede producir, sin embargo, alguna deformación de la capa de los iones metálicos, originando entonces estructuras en cadenas.

Además, se pueden formar estructuras tridimensionales, si parte de los cationes de la capa metálica abandonan las posiciones iniciales de manera que se sitúan en capas adyacentes, dejando huecos en la estructura primitiva.

Una segunda modificación de la estructura del tipo C_6 , que puede tener lugar, es aquella, en la que se sitúan intercapas de sal ó de hidroxisal entre las capas principales de hidróxido. Las hidroxisales que presentan este tipo de deformación, son las llamadas sales básicas con estructura en láminas dobles, y en este caso, de forma semejante a lo que ocurre en la estructura en láminas sencillas, pueden aparecer deformaciones en la capa de iones metálicos, dando lugar a estructuras en cadenas.

Si en esta modificación aparecen huecos en la capa metálica, situándose los cationes en las capas adyacentes, no se

puede hablar de estructura tridimensional, puesto que se mantiene de forma clara, una ordenación en capas dobles.

Por último, la tercera modificación que deriva del tipo fundamental C_6 , es la que presentan las hidroxisales con la llamada estructura en bandas. En este caso, cada tercera ó cuarta fila de cationes se omite, constituyéndose bandas paralelas de dos ó tres filas de octaedros, pero que pueden estar algo distorsionados respecto al plano de la capa.

Los bordes de las bandas se ocupan por moléculas de agua y aniones, que neutralizan el exceso de carga positiva de las bandas, situándose por la misma razón aniones entre las bandas. Además pueden existir moléculas de agua entre las bandas, dando lugar por tanto este tipo de estructura a sales básicas muy hidratadas.

I.6.- HIDROXICLORUROS DE ESTRUCTURA EN CAPAS SENCILLAS

a) Tipo C_6

Las hidroxisales que presentan este tipo de estructura, poseen generalmente una composición química variable, puesto que la sustitución de los iones OH^- por aniones Cl^- , tiene lugar con frecuencia de una forma desordenada.

Este es el caso del hidroxicloruro II de níquel, cuya fórmula ideal responde a $\alpha-Ni_2(OH)_3Cl$.

Cuando esta hidroxisal se obtiene por hidrólisis de disoluciones 0,5 M de cloruro de níquel, envejecida a 100° C, la composición del compuesto resulta ser $Ni(OH)_{1,62}Cl_{0,38}$, pe-

ro si la concentración de la sal de partida es de 3,3 M, la hidroxisal responde a la fórmula $\text{Ni}(\text{OH})_{1,32} \text{Cl}_{0,68}$. Estas dos composiciones son los límites extremos entre los que puede variar la composición del hidroxicloruro II- α de níquel (13).

La determinación de los parámetros reticulares para esta fase, muestran unos valores de $a = 3,16 - 3,19 \text{ \AA}$, $c = 5,44 - 5,55 \text{ \AA}$. Si se comparan estos valores con los obtenidos para el $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (14) $a = 3,126 \text{ \AA}$, $c = 4,605 \text{ \AA}$, se observa que la distancia entre los iones níquel, varía muy poco, pero la distancia entre capas aumenta mucho cuando se sustituyen los iones OH^- por iones Cl^- , de acuerdo con el mayor tamaño de estos últimos. Una medida de este alejamiento de las capas puede ser medido por la relación c/a , que es de 1,47 en el hidróxido, mientras que en el hidroxicloruro II- α de níquel llega a valer 1,74. En la figura 1, se representa la estructura del $\text{Ni}(\text{OH})_2$, de acuerdo con los valores obtenidos experimentalmente.

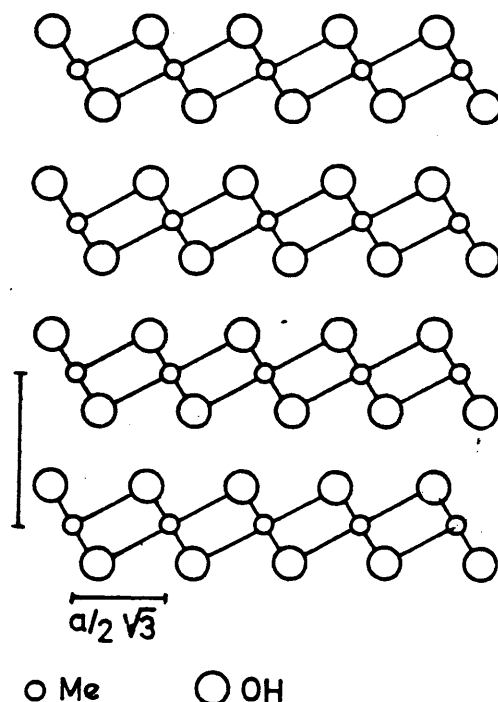


Fig. 1.- Estructura tipo C6. Proyección respecto al eje "a".

También el hidroxiclорuro III de cadmio, de fórmula ideal $\text{Cd}(\text{OH})_{1,33}\text{Cl}_{0,67}$, presenta este mismo tipo de estructura (15). Esta hidroxisal se obtiene al añadir Na OH 0,1 M a disoluciones de Cd Cl_2 0,05 M hasta el 100 % de álcali, dando lugar a hidroxisales de composición variable de fórmulas $\text{Cd}(\text{OH})_{1,31-1,44}\text{Cl}_{0,69-0,56}$, cuyas dimensiones de la celdilla elemental son $a = 3,58 \text{ \AA}$ $c = 5,54 \text{ \AA}$, siendo la relación $c/a=1,55$, lo que indica por tanto menor deformación que en hidroxiclорuro II- α de níquel.

b) Tipo C_{19} y análogas

En este tipo de hidroxisales, la sustitución de iones OH^- por los iones Cl^- , puede realizarse de una forma ordenada, como ocurre en el $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$, cuya estructura ha sido determinada por Hoard y Grenko (16), poniéndose de manifiesto que los iones Cl^- , se sitúan a un lado de la lámina y los iones OH^- del otro lado.

Las láminas de la hidroxisal no suelen estar ordenadas, sino que se muestran desplazadas unas respecto a otras, como se indica en la figura 2.

Sin embargo, la forma más frecuente de realizarse la sustitución es de una forma desordenada, como se ha comprobado en muchos de los hidroxiclорuros con este tipo de estructura, que en general responden a la fórmula $\text{Me}(\text{OH})\text{Cl}$, denominados hidroxiclорuros I.

Entre ellos es conocido el hidroxiclорuro I de cobalto (5), obtenido cuando se calienta cobalto en polvo ó hidróxido de cobalto (II) pulverizado, con el producto que resulta de

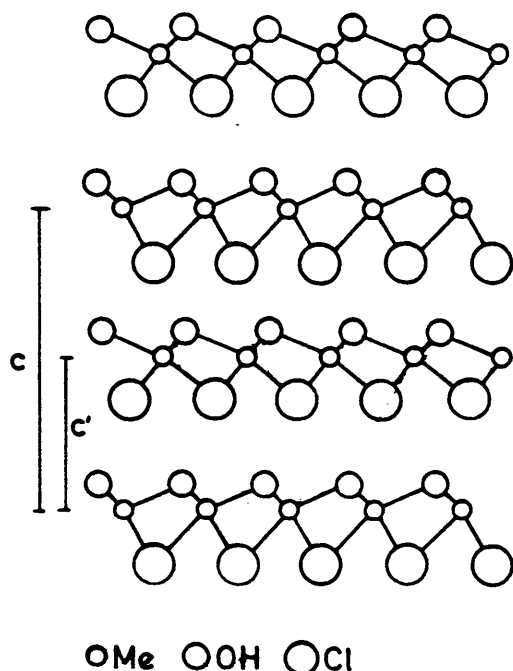


Fig. 2.- Estructura tipo C27.

la fusión a 86° C, del cloruro de cobalto (II) hexahidratado que no ha sido separado de sus aguas madres.

También pertenece a este grupo de compuestos el hidroxiclорuro I de níquel (3), (5), (9), que se produce mediante hidrólisis de disoluciones 2,5 M de cloruro de níquel y envejecimiento a 200° C. El de Cu (II) (5), (15), obtenido calentando a 270° C, durante 45 horas cloruro de cobre (II) dihidrato, con óxido de cobre (II). El de Zn (5), (15), disolviendo óxido de cinc en soluciones muy concentradas de cloruro de cinc, sometiendo después el sistema a enfriamiento. El de calcio, obtenido al tratar óxido cálcico con cloruro cálcico (17), dando lugar primero al compuesto $\text{Cd } 0.2\text{H}_2\text{O}$, pero que se deshidrata fácilmente, obteniéndose como producto final Ca (OH) Cl

En la figura 3 está representada la estructura de estos compuestos, con sustitución estadística de los iones Cl^- por los iones OH^- .

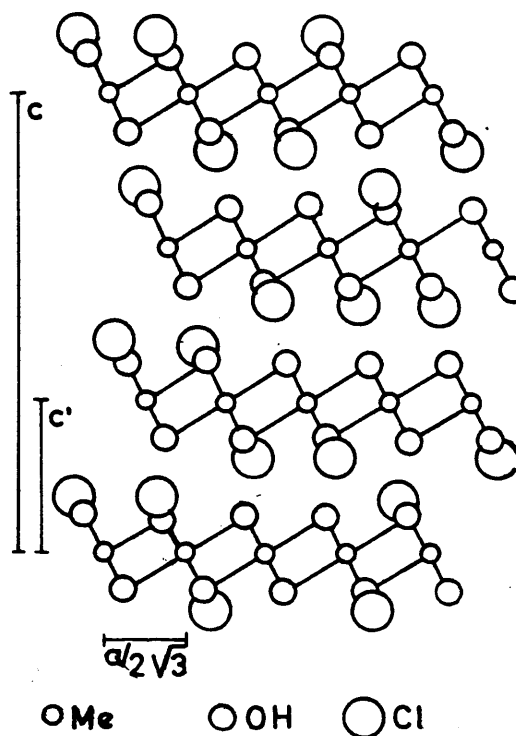


Fig. 3.- Estructura tipo C₁₉ con sustitución desordenada parcial de iones OH^- por Cl^- . Proyección respecto al eje "a".

Además los datos estructurales de estas hidroxisales, muestran que no todas ellas están constituidas por capas sin deformar, como es el caso del hidroxiclорuro I de níquel, perteneciente al tipo C₁₉ de simetría hexagonal, la mayor parte presenta capas ligeramente deformadas como se muestra en la siguiente tabla:

TABLA II.- Datos estructurales de los hidroxidocloruros Me OH Cl

Compuesto	β	a	$b=2a''$	c'	a''/a'	c'/a	n	V	Sistema
Co (OH) Cl	90°	5,76	6,60	5,67	1,006	1,71	6	53,9	ORTORRÓMBICO
Ni (OH) Cl	90°	5,64	6,51	5,67	1,000	1,74	6	52,1	HEXAGONAL
Cu (OH) Cl	115,6°	5,55	6,66	5,54	0,970	1,69	2	51,2	MONOCLINICO
α -Zn(OH)Cl	108,57°	5,86	5,57	5,67	1,022	1,70	3	54,6	MONOCLINICO
β -Zn(OH)Cl	90°	5,86	6,57	5,66	1,022	1,69	2	54,4	ORTORRÓMBICO

Los datos anteriores indican las dimensiones reticulares, referidos a un sistema de ejes ortorrómbicos, $c' = c/n$, corresponde a la distancia entre dos capas, a y en su caso a' son las distancias entre los iones metálicos, n es el nº de capas que existe en la celdilla elemental, siendo V el volumen de dicha celdilla.

De la misma manera que en los casos anteriores, el cociente c'/a indica una medida del grado de deformación de la capa.

A partir de los valores de los parámetros reticulares, se puede deducir que en estos compuestos, de forma análoga a lo que ocurre en el tipo C_6 , la distancia entre capas aumenta más que la distancia entre los iones metálicos, de acuerdo con la relación $c'/a = 1,7$, observándose por otra parte mayores dimensiones reticulares.

c) Con capas de cationes deformadas

En este tipo de estructura, las capas metálicas es tán deformadas respecto al empaquetamiento hexagonal compacto, que se toma como referencia.

En el empaquetamiento hexagonal, figura 4.a., cada catión se encuentra rodeado de otros seis, a la misma distancia, siendo:

$$a' = a = b \quad a_o = \sqrt{3} \quad a_h = \sqrt{3} \quad b \quad a_o/b = \sqrt{3}$$

Cuando la capa de cationes está deformada, cada catión sigue rodeado de otros seis, pero a distancias diferentes, como se observa en la figura 4.b., que ya no es la proyec-

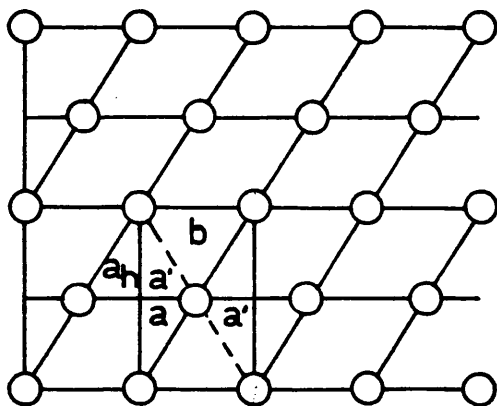


Fig. 4 a.- Capas de iones metálicos no deformadas. (Simetría hexagonal).

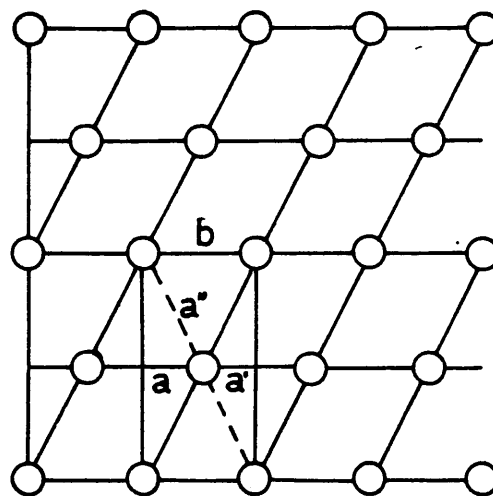


Fig.4 b.- Capas de iones metálicos deformadas. (Simetría ortorrómbica).

ción de un retículo hexagonal sino de uno ortorrómbico. En este caso dos de los cationes, se sitúan a una misma distancia a' , en la dirección del eje b , y los otros cuatro (dos en cada capa), a una distancia mayor a'' . Así la razón a''/a' da una medida del grado de deformación de la capa. Cuando este cociente se hace muy grande, tiene lugar un cambio estructural, pasando de la estructura en capas a la estructura en cadenas, que se mantienen paralelas al eje b .

Un ejemplo representativo de la estructura en cadenas, lo constituye el $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$, representado en la figura 5. La resolución de la estructura cristalina para este compuesto (18), ha puesto de manifiesto que posee una celdilla elemental correspondiente al sistema monoclinico, formada por grupos de cadenas de octaedros deformados, paralelos a $(0\ 0\ 1)$,

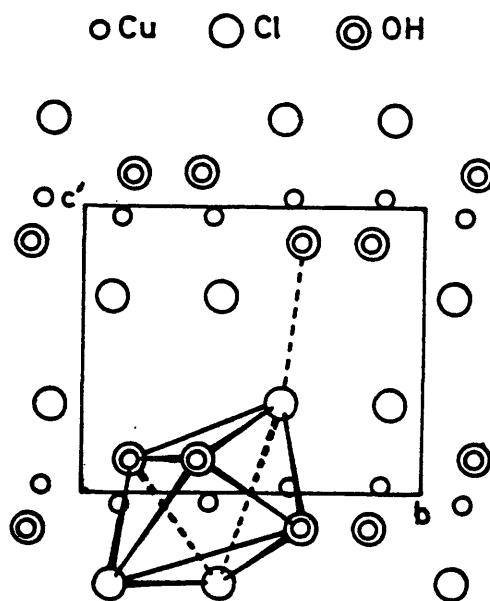


Fig. 5.- Estructura del $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$.

siendo los parámetros reticulares $a = 5,55 \text{ \AA}$ $b = 6,67 \text{ \AA}$
 $c = 6,12 \text{ \AA}$ $\beta = 114^\circ 53'$. Cada átomo de cobre está rodeado de
tres iones OH^- a una misma distancia de $2,01 \text{ \AA}$, ión Cl^- a $2,30 \text{ \AA}$
y de dos iones Cl^- a $2,71 \text{ \AA}$, estando las cadenas unidas por enla-
ces OH-Cl a $3,21 \text{ \AA}$.

En cuanto a cloruros básicos, que poseen estructu-
ra en capas sencillas y con cationes deformados, el más conocido
es el hidroxicloruro II- α de cobre, que se obtiene (6), por sus-
titución topoquímica a partir de los hidroxiclorosulfatos
 $3 \text{ Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu SO}_4$ ó $2 \text{ Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu SO}_4$ cuando se ponen en con-
tacto con disoluciones saturadas de cloruro sódico a temperatura
ambiente.

La determinación de la red cristalina reveló que
cristaliza en el sistema monoclinico, cuyos parámetros cristali-
nos, calculados por Aebi (19), tienen los siguientes valores:

$$\begin{array}{llll} a = 5,65 & b = 6,11 & c = 5,73 & c' = 5,73 \\ \beta = 93^\circ 45' & a' = 3,06 & a'' = 3,22 & a''/a' = 1,053 \end{array}$$

En este compuesto las capas deformadas se despla-
zan muy poco unas sobre otras, de forma que los ejes a y c , for-
man un ángulo de $93^\circ 45'$ muy poco superior a 90° . Los iones hi-
droxilo y cloruro, se distribuyen en las capas de aniones, y de-
bido al mayor tamaño de los iones OH^- , la distancia entre capas
aumenta.

También el mineral botalaquita, de composición
 $\text{Cu}_4 (\text{OH})_6 \text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, presenta una estructura semejante, como ha
puesto de manifiesto Frondel (20).

d) Con huecos en las capas de cationes

En este tipo de estructura, aparecen huecos en la capa de iones metálicos, debido a que algunos de ellos, abandonan sus posiciones en la capa metálica, situándose entre las láminas.

Se han descrito dos modificaciones diferentes de esta estructura en los hidroxicloruros metálicos.

Una, la que presenta la atacamita, fase α del hidroxicloruro II de cobre, que fué inicialmente estudiada por Bra^usseur y Toussaint (21). Este hidroxicloruro II- α de cobre, se puede obtener (6) mediante hidrólisis con Na OH, de disoluciones de cloruro de cobre 0,1 M, envejeciendo el producto en tubo cerrado a 200° C.

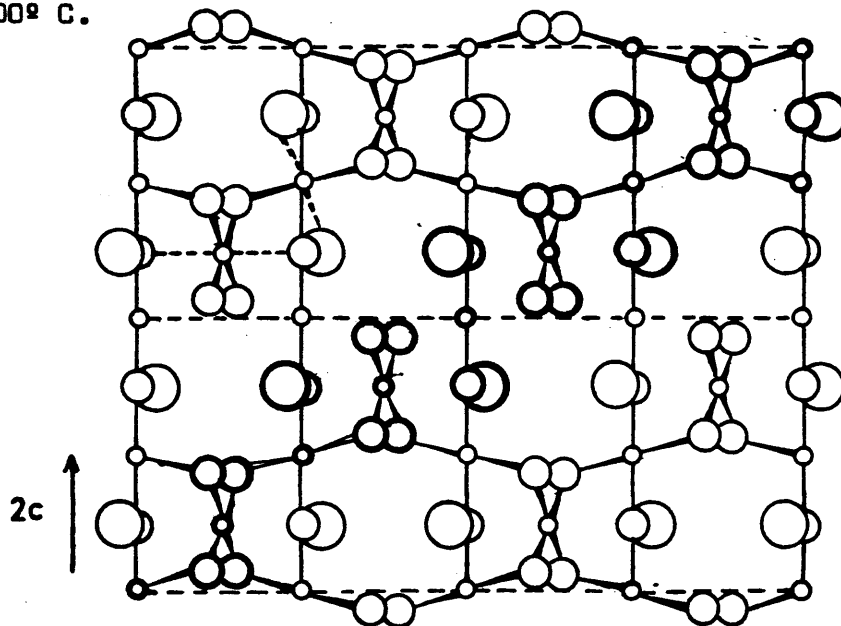


Fig. 6.- Estructura de la atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), proyectada paralelamente al eje (001) .

Wells (22), confirmó más tarde la estructura de este compuesto que cristaliza en el sistema ortorrómbico, siendo las dimensiones de la celdilla unidad:

$$a = 6,01 \text{ \AA}$$

$$b = 9,13 \text{ \AA}$$

$$c = 6,84 \text{ \AA}$$

En la figura 6, se muestra la proyección de una estructura tipo atacamita, respecto al plano (0 0 1).

La resolución de la estructura de la atacamita revela que la cuarta parte de los iones Cu^{2+} , han emigrado a la lámina intermedia, pudiendo diferenciarse dos clases de iones Cu^{2+} . Unos, de coordinación octaédrica, están rodeados de cuatro iones hidroxilo - dos a $2,04 \text{ \AA}$ y otros dos a $2,00 \text{ \AA}$ - situados en los vértices de un cuadrilátero, y de dos iones cloruro a $2,76 \text{ \AA}$. Los otros, también en el centro de un octaedro deformado, entre cuatro iones hidroxilo - dos a $1,94 \text{ \AA}$ y otros dos a $2,07 \text{ \AA}$ -, un ión hidroxilo a $2,36 \text{ \AA}$ y un ión cloruro a $2,75 \text{ \AA}$. A su vez cada ión hidroxilo se rodea de otros tres átomos de cobre, siendo la distancia entre las láminas de $5,47 \text{ \AA}$.

La distribución de los iones metálicos en la atacamita, está representada en la figura 7.a., así como el empaquetamiento hexagonal algo deformado que presentan los aniones en la figura 7.b.

Una estructura semejante a la citada anteriormente, es la que posee el hidroxiclорuro II- β de níquel, $\beta\text{-Ni}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, que se obtiene (13) calentando a reflujo durante dos meses, cien mililitros de una disolución 1,5 M de cloruro de níquel con un gramo de esponja de níquel procedentes de la electrolisis de disoluciones de cloruro de níquel. También, se puede obtener calen

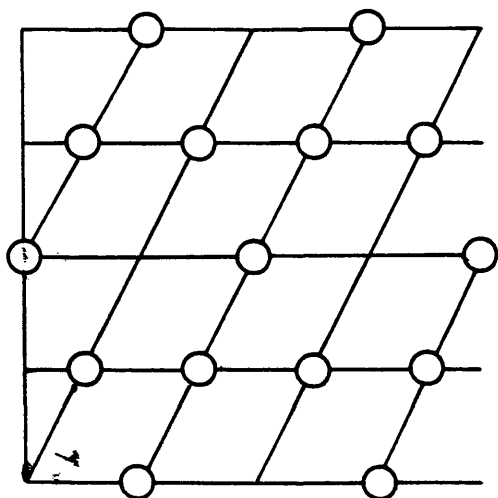


Fig. 7 a.- Capas de cationes con huecos tipo paratacamita.

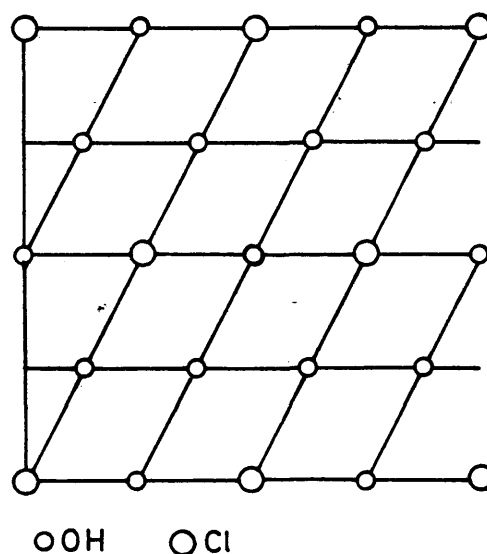


Fig.-7 b.- Distribución de aniones tipo paratacamita.

tando a 220° C en tubo cerrado durante 48 horas, quinientos miligramos de óxido de níquel con treinta mililitros de una disolución 1 M de cloruro de níquel, aunque así obtenido aparece mezclado con el hidroxiclорuro II-α de níquel y otros hidroxiclорuros más básicos.

La estructura del $\beta\text{-Ni}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ determinada por Feitknecht y Ostwald (6), cristaliza en el sistema ortorrómbico, siendo los parámetros encontrados:

$$a = 6,17 \text{ \AA}$$

$$b = 9,07 \text{ \AA}$$

$$c = 6,70 \text{ \AA}$$

La otra modificación que aparece es la estructura con huecos en la capa de cationes, conocida en otra variedad del hidroxiclорuro II de cobre, $\delta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, llamada paratacamita,

que puede ser obtenido (6), a partir de una disolución 5 M de cloruro de cobre, a la que se añade hidróxido sódico, cuando el proceso se realiza a temperatura ambiente. También, se produce mediante hidrólisis muy lenta de disoluciones muy diluidas de cloruro de cobre, por acción de la urea. Se ha encontrado además que la paratacamita, aparece como un producto de corrosión del cobre metálico.

El hidroxiclорuro II- β de cobalto, es isomorfo de la paratacamita. Wolff (23), ha determinado la estructura de este compuesto, encontrando que es de simetría hexagonal, cuyos parámetros de la celdilla elemental son: $a = 6,84 \text{ \AA}$ $c = 14,50 \text{ \AA}$, formada por capas de cationes paralelas a (1 0 1), según se pone de manifiesto en la figura 8.

En esta estructura, también uno de cada cuatro ca

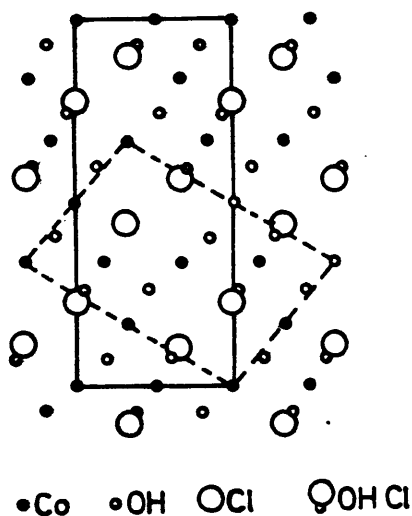


Fig. 8.- Estructura del hidroxiclорuro verde de cobalto. Proyección respecto al eje "a".

tiones falta de la capa de iones metálicos, situándose entre las capas. Sin embargo, la ordenación de los cationes y aniones es diferente a la de la atacamita, como se muestra en las figuras 9.a. y 9.b.

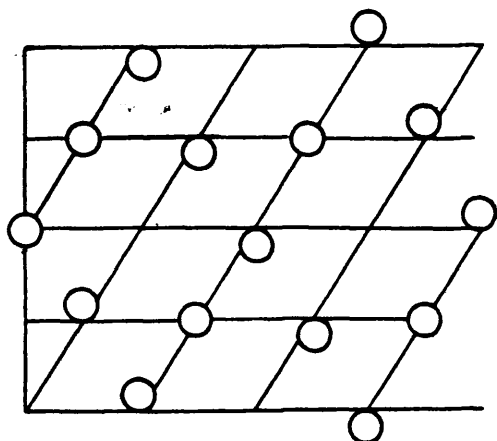


Fig. 9 a.- Capas de cationes con huecos tipo atacamita

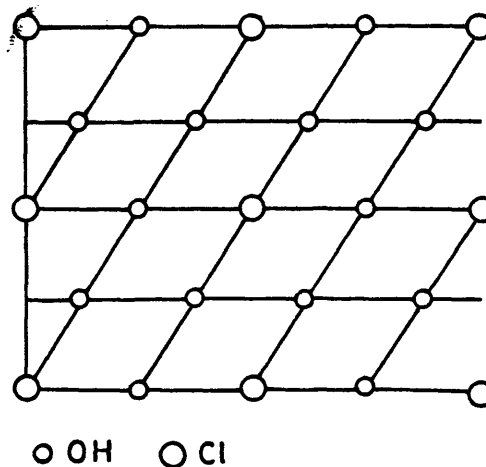


Fig. 9 b.- Distribución de aniones tipo atacamita.

La distancia entre las capas $5,43 \text{ \AA}$, es algo menor que en la atacamita. Los iones cobalto, situados entre las capas están coordinados octaédricamente, como seis iones hidroxilo a una distancia de $2,12 \text{ \AA}$, mientras que el resto de los iones metálicos, los de las capas de cationes, se encuentran en el centro de un octaedro deformado, estando cuatro iones hidroxilo a $2,16 \text{ \AA}$ y dos iones cloruro a $2,53 \text{ \AA}$.

La estructura de la paratacamita, realizada por Frondel (20) resultó ser hexagonal, siendo sus parámetros de red $a = 13,67 \text{ \AA}$ $c = 14,04 \text{ \AA}$.

Es de destacar el hecho de que en este tipo de estructuras, los iones metálicos que se sitúan entre las capas, refuerzan mucho la unión entre éstas, dando lugar a compuestos cristalinos, cuyas estructuras son intermedias entre las del tipo de capas sencillas y las tridimensionales.

I.7.- HIDROXICLORUROS CON ESTRUCTURAS EN CAPAS DOBLES

a) desordenadas

Presentan este tipo estructural aquellas hidroxisales en las cuales se sitúan capas de sal ó de hidroxisal entre las capas principales de hidróxido, aumentando por ésto, la distancia entre capas, respecto a la estructura en capas sencillas.

Se ha observado que muchas de estas hidroxisales no presentan deformación en las capas principales, pero existen algunas pocas en las que sí aparece, dando lugar como en el caso de las capas sencillas a estructuras en cadenas.

Este tipo estructural se observa con frecuencia , cuando las hidroxisales se han obtenido de forma rápida, de manera que no ha tenido lugar la ordenación de la red cristalina, estando las capas intermedias desordenadas y las capas principales desplazadas unas respecto a otras.

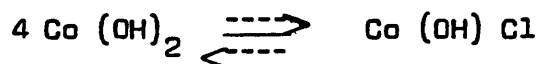
Para representar la estructura de este tipo de compuestos se han propuesto fórmulas constitucionales como:



donde el término de la izquierda representa las capas principales y el de la derecha las capas intermedias de hidroxisal. Este compuesto hidroxiclорuro V de níquel, puede expresarse también por $6-5 \text{ Ni (OH)}_2 \cdot \text{Ni Cl}_2$, obtenido al tratar una disolución 0,5 M de cloruro de níquel con óxido de magnesio, apareciendo de una forma dispersa (13), (9).

Existen además hidroxisales, que presentan estructuras con capas dobles, en las cuales las capas principales aparecen ordenadas, manteniéndose entre ellas la misma distancia, pero mostrando las capas intermedias una distribución desordenada.

Un ejemplo representativo de este último caso, lo constituye el hidroxiclорuro verde de cobalto:



en el cual las capas principales se ordenan como en el tipo C_{19} , siendo la distribución de los iones de las capas intermedias de una forma estadística, como se muestra en la figura 10.

Este compuesto que puede, también, formularse como $\text{Co}_5 (\text{OH})_9 \text{ Cl}$, representa un compuesto inestable que aparece en primera instancia, al hidrolizar las soluciones de cloruro de cobalto en un margen muy amplio de concentraciones con NaOH, y que evoluciona con el tiempo en contacto con sus aguas madres, hacia una forma más estable, el llamado hidroxiclорuro II β -de cobalto, forma rosa, en el cual parte de los iones hidroxilo han sido sustituidos topoquímicamente por iones cloruro.

En la tabla III figuran los parámetros reticulares para estos dos compuestos.

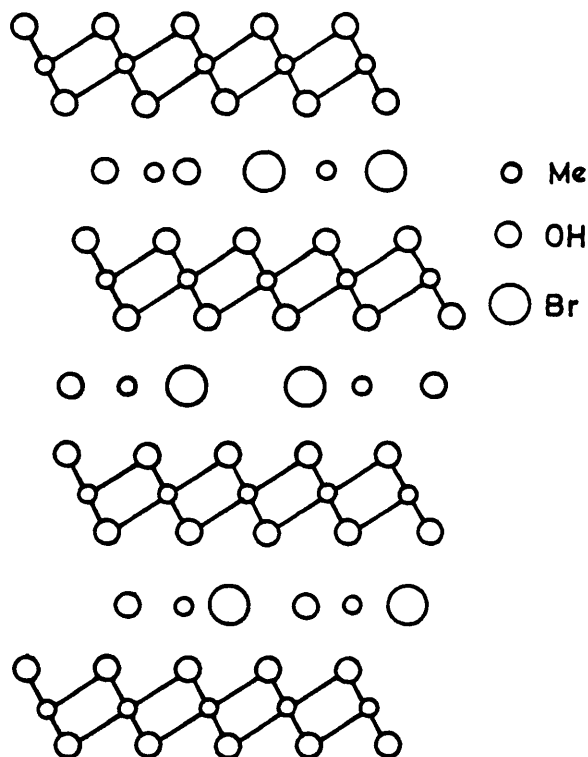


Fig. 10.- Láminas de iones metálicos con huecos en estructura en láminas dobles.

TABLA III

Hidroxiclорuros	Fórmula	a	b	c'
V de níquel	$4 \text{ Ni(OH)}_2 \xrightarrow{\text{Ni(OH)Cl}}$	3,05	24,0	8,0
verde de cobalto	$4 \text{ Co(OH)}_2 \xrightarrow{\text{Co(OH)Cl}}$	3,13	24,4	8,2

b) Ordenadas

Las hidroxisales que adoptan una estructura en capas dobles, y cuya precipitación se ha realizado de una forma lenta, muestran la mayor parte de las veces, una disposición ordenada, tanto de las capas principales como de las intermedias.

Se conocen dos hidroxiclорuros distintos de cinc, que responden a estas características estructurales. Uno, el hidroxiclорuro II de cinc, de fórmula $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$, que se obtiene cuando se enfrían las soluciones calientes que contienen ZnCl_2 hasta 3 M, a la que se ha añadido Zn O, muestra una ordenación de las capas principales análogas a las del tipo C_6 , disponiéndose las capas intermedias según una simetría hexagonal.

El hidroxiclорuro III de Zn, $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_{0,55} \text{Cl}_{1,45}$ que es el sólido que aparece cuando se añade $\alpha\text{-Zn}(\text{OH})_2$ a disoluciones 0,1 M de ZnCl_2 , presenta sin embargo, la ordenación de las capas principales según el tipo C_{19} , estando igualmente ordenadas las capas intermedias.

Además de estos dos compuestos, se conoce el hidroxiclорuro II b de Zn, de composición $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_{0,35} \text{Cl}_{1,65}$, siendo el contenido en ión hidroxilo para este hidroxiclорuro mayor que para la fase II de Zn. La disposición no totalmente ordenada de los ejes de las capas intermedias supone una transición entre la estructura de capas dobles ordenadas y de capas dobles desordenadas.

I.8.- ESTRUCTURA EN BANDAS

Esta ordenación estructural aparece sobre todo en las hidroxisales de magnesio.

Se han descrito dos hidroxiclорuros distintos de este metal, obtenidos al tratar soluciones de cloruro de magnesio con óxido de magnesio. Las fórmulas establecidas para estos compuestos son: $3 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{Mg}(\text{Cl})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ y $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

denominados hidroxidocloruros II y III de magnesio, respectivamente, en los cuales la determinación del número de moléculas de agua no parece un problema sencillo.

Estas dos hidroxisales cristalizan en el sistema triclinico, siendo la estructura del hidroxidocloruro II de magnesio la representada en la figura 11, con unos parámetros cristalinicos:

$$a = 8,05 \text{ \AA}$$

$$b = 6,27 \text{ \AA}$$

$$c = 7,43 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 101^{\circ} 58'$$

$$\beta = 104^{\circ} 0'$$

$$\gamma = 73^{\circ} 11'$$

$$c' = 8,12$$

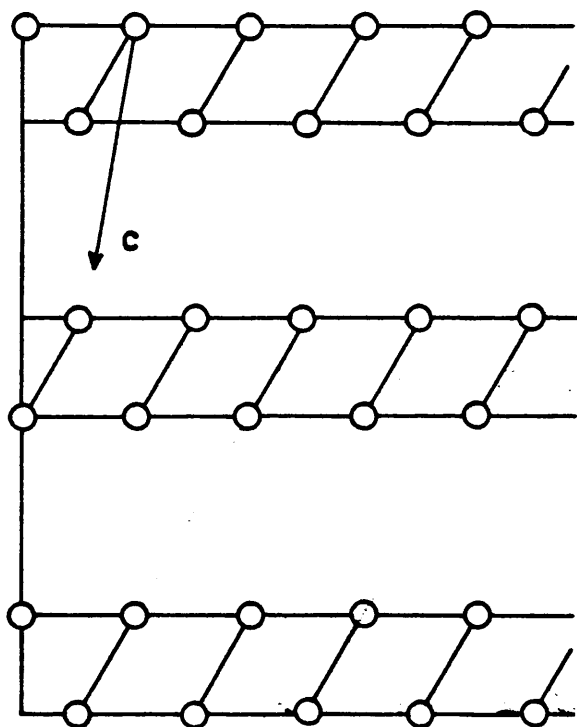


Fig. 11.- Distribución de cationes en el hidroxidocloruro II magnesio.

Estas hidroxisales con estructura en bandas, pueden deshidratarse facilmente, en fases sucesivas, tal como observaron Feitknecht y Held (24) que han determinado dos formas hidratadas para el hidroxidocloruro II de Magnesio, con cinco y tres moléculas de agua, en las que se ha constatado una disminución de la distancia entre las láminas a medida que ocurre la deshidratación.

La última etapa de este proceso, sería la formación del $\text{Mg}(\text{OH})_3 \text{Cl}$, de estructura tipo C_6 - como se ha indicado anteriormente - y que representaría el cambio estructural desde la estructura en bandas a la estructura en capas sencillas.

II.- HIDROXICLORUROS DE CADMIO Y NIQUEL

II.1.- HIDROXICLORUROS DE CADMIO

Los hidroxiclорuros de Cadmio, ya fueron conocidos a finales del siglo pasado. Habermann (25), en 1884, aisló el compuesto $\text{Cd Cl}_2 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$, obtenido cuando añadía amoníaco a una solución concentrada de cloruro de cadmio.

Schulten (26) propuso también la fórmula $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$ para el compuesto que se formaba cuando se calentaba a 200°C , una mezcla de cloruro de cadmio y de carbonato de cadmio.

Más tarde Maible (27), asignaba al compuesto que se producía al añadir óxido mercuríco a soluciones de cloruro de cadmio, la composición $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Pero no fué hasta 1937 cuando Feitknecht y Gerber (28), a partir del análisis químico y roentgenográfico, pusieron de manifiesto la existencia de cinco hidroxiclорuros de cadmio diferentes, obtenidos en procesos de hidrólisis de soluciones de cloruro de cadmio, utilizando como agentes hidrolizantes hidróxido sódico, amoníaco, ó hidróxido de cadmio.

Estas cinco hidroxisales, presentaban diagramas de Rayos-X característicos, teniendo en común todos ellos, que son compuestos anhidros y de estructura en capas sencillas.

El hidroxiclорuro I, de fórmula $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$, es estable cuando la concentración de la disolución de la sal de partida, varía desde 1 hasta 10^{-2}M .

Cuando la concentración de la disolución de cloruro de cadmio oscilaba entre 10^{-2} y 10^{-4}M , el compuesto obtenido

fué denominado hidroxiclорuro II, de fórmula ideal $\text{CdCl}_{0,75}(\text{OH})_{1,25}$.

Sin embargo, el hidroxiclорuro III, resultó ser un compuesto inestable que evoluciona con el tiempo, en presencia de sus aguas madres hacia las fases IV y V. El hidroxiclорuro IV, de composición $\text{Cd Cl}_{0,4}(\text{OH})_{1,6}$, se forma cuando el pH de la disolución está comprendido entre 8,5 y 9,5, mientras que el hidroxiclорuro V, sólo es estable para valores de pH mayores que 9,5, teniendo lugar en estas condiciones una sustitución de los iones Cl^- por iones OH^- , que no llega a ser total hasta disoluciones muy fuertemente alcalinas, apareciendo por tanto como un compuesto de composición variable.

Carrière, Guitart y Portal (29), utilizando el mismo método de trabajo que los anteriores, encontraron las especies: $\text{Cd Cl}_2 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Cd Cl}_2 \cdot 2\text{Cd}(\text{OH})_2$ y $\text{Cd Cl}_2 \cdot 4\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Reinman (12) confirma, asimismo, los trabajos de Gerber, pero tiene sus reservas para el compuesto $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{Cd}(\text{OH})_2$ (hidroxiclорuro IV), al que asigna la fórmula $\text{Cd Cl}_2 \cdot 3\text{Cd}(\text{OH})_2$, de composición muy frecuente en este tipo de hidroxisales de los metales divalentes.

Kirasoyan (30), al añadir amoníaco a las disoluciones de cloruro de cadmio, obtiene la fase $\text{Cd Cl}_2 \cdot n\text{Cd Cl}_2 \cdot s\text{NH}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ cuando la concentración de la sal está comprendida entre 0,25 - 1 M pudiendo valer n desde 0,1 a 1 y s desde 0 a 2. Pero, si la concentración de la sal es menor que 0,025 M, el compuesto obtenido puede ser formulado como $\text{Cd Cl}_2 \cdot 3\text{Cd}(\text{OH})_2$, de acuerdo con lo determinado por Reinman.

L. Walter-Levy y D. Groult (31), han investigado asimismo la formación de los hidroxiclорuros de cadmio, a partir de

la hidrólisis de soluciones de cloruro de cadmio, a las que se añade óxido del mismo metal, viendo la influencia que tienen en la estabilidad de los compuestos obtenidos factores tales como: la concentración de la sal de partida, temperatura del proceso, cantidad de óxido y tiempo de envejecimiento.

Las concentraciones de las disoluciones de la sal metálica variaban, desde las muy diluidas (0,001 M) hasta las saturadas (3,10 M), oscilando las proporciones de óxido añadido desde cinco a cuarenta moles por cada cien moles de sal neutra.

El tiempo de envejecimiento fué de quince días para el tratamiento a 25° C, dos días para los procesos que se realizaban a temperatura de ebullición y de dos horas cuando el sistema se calentaba a 200° C.

La fase más estable correspondía al hidroxiclورو I de cadmio, que se formaba en un margen muy grande de concentraciones, desde 0,003 hasta 3,10 M y cuya estructura ha sido determinada por Hoard y Grenko (16), como correspondiente al sistema hexagonal, pero cuyos parámetros reticulares refinados por estos autores dan unos valores de $a = 3,665 \text{ \AA}$ $c = 10,235 \text{ \AA}$.

Si la concentración de la sal de partida es de 0,003 hasta 0,02 M, se produce una fase de composición variable que puede expresarse por $\text{Cd Cl}_{2-n}(\text{OH})_n$, estando n comprendido entre 1,5 y 2,33 y que puede representarse de otra forma como $\text{Cd}(\text{OH})_{2-x}\text{Cl}_x$, siendo los valores límites de x, 0,6 y 0,8 respectivamente.

Los diagramas de Rayos-X de los distintos compuestos de esta fase no son completamente análogos, revelando una evolución.

lución cuando x varía desde 1,55 a 2,33 (x desde 0,8 a 0,6). Estos roentgenodiagramas son, no obstante, semejantes a los obtenidos por Feitknecht para el hidroxiclورو II, que puede escribirse también como $3\text{CdCl}_2 \cdot 5 \text{Cd}(\text{OH})_2$. La determinación de la estructura cristalina para esta fase de composición variable, indica que pertenece al sistema hexagonal, siendo los parámetros calculados:

Para $x = 0,6$ $a = 3,590 \text{ \AA}$ $c = 16,338 \text{ \AA}$

Para $x = 0,8$ $a = 3,604 \text{ \AA}$ $c = 16,296 \text{ \AA}$

pudiendo atribuirse estas variaciones a la sustitución de los iones cloruro por iones hidroxilo.

Cuando las disoluciones de la sal de partida son muy diluidas (0,003 hasta 0,02 M), se forma un hidroxiclورو de cadmio de composición $\alpha\text{-Cd}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{Cd}(\text{OH})_2$, que muestra un diagrama de Rayos-X semejante al dado por Feitknecht para el compuesto $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{Cd}(\text{OH})_2$. La estructura cristalina de esta fase ha sido estudiada por De Wollf y Visser (63), con simetría ortorrómbica de grupo espacial Pnbn , siendo los valores de los parámetros $a = 11,182 \text{ \AA}$ y $c = 3,539 \text{ \AA}$, con un valor de la densidad de 4,65 g/c.c..

Además de esta fase para el hidroxiclورو 1 : 3 de cadmio, se obtuvo la fase $\beta\text{-CdCl}_2 \cdot 3\text{Cd}(\text{OH})_2$, cuando se añade $\text{CdI}_2 \cdot 3\text{Cd}(\text{OH})_2$ (32) a soluciones en ebullición de cloruro de cadmio en un margen muy grande de concentraciones.

Esta fase es isomorfa con las hidroxisales del tipo atacamita, presentando también una simetría ortorrómbica, pero de grupo espacial Pnam , siendo los valores de los parámetros de red $a = 6,800 \text{ \AA}$ $b = 9,908 \text{ \AA}$ $c = 7,423 \text{ \AA}$ y que revela ser

una fase menos densa que la α como se deduce de las medidas de densidad, que tiene un valor de 4,13 g/c.c..

Además la forma en que se han llevado a cabo estas investigaciones, ha puesto de relieve, la influencia de la temperatura en la estabilidad de una determinada hidroxisal, pudiendo concluirse, que a medida que se aumenta la misma, se incrementa la estabilidad de la sal. más básica, siguiendo el comportamiento general de este tipo de compuestos.

II.2.- HIDROXICLORUROS DE NIQUEL

El estudio de estas sales básicas de níquel, presentan algunos problemas que no son frecuentes en el caso de otros metales divalentes, suponiendo su investigación mayores dificultades que para los hidroxicloruros de otros cationes.

De un lado, estas hidroxisales de níquel, aparecen recién precipitadas como sólidos altamente dispersos, formando masas gelatinosas de gran volumen, debido a la retención en su superficie de enormes cantidades de agua, constituyendo este hecho una primera complicación en el aislamiento de estos compuestos de sus aguas madres.

Por otra parte, se pudo poner de manifiesto, que las hidroxisales que se obtienen en primera instancia, al tratar con un agente hidrolizante, las soluciones de cloruro de níquel, presentan una gran inercia química, de modo que las transforma-

ciones de estos productos en otros, no son apreciables en las condiciones ordinarias de trabajo.

En relación con la gran inercia química está el hecho de que muchas veces no se llega al equilibrio, formándose productos, que aunque definidos, son a menudo metaestables, e indefinidamente conservables en estas condiciones, siendo por tanto, difícil fijar las condiciones de equilibrio de los distintos compuestos.

Por último, es preciso resaltar, que puesto que son compuestos de baja cristalinidad, su identificación por métodos roentgenográficos no resulta fácil, sobre todo, si se trata de la resolución de sus estructuras cristalinas, para la determinación de los parámetros reticulares.

Estos hidroxiclорuros ya fueron obtenidos por Habermann (25), al hidrolizar soluciones de cloruro de níquel con amoníaco.

Britton (33), había seguido mediante métodos potenciométricos, las variaciones de pH que tenían lugar cuando se añadía Na OH a disoluciones de $Ni Cl_2$.

Posteriormente, autores más recientes, como Hayeck (34), Gire Narbonne (35) y Montignie (36), dieron cuenta de la existencia de cloruros básicos de níquel, obtenidos por hidrólisis de la sal metálica. Ferrari y Curtis (37), consiguieron incluso los roentgenogramas de algunos de estos compuestos, pero no es hasta los trabajos de Feitknecht y Collet (9) (13), cuando su estudio se hace de una forma sistemática, de manera que se pudieron determinar las condiciones de formación de cada uno de

los hidroxiclорuros de níquel que se producían, las reacciones de transformación de unos en otros, así como su estructura cristalina.

La obtención de los hidroxiclорuros se llevó a cabo, mediante un proceso de hidrólisis rápida, al tratar las soluciones de cloruro de níquel con hidróxido sódico.

Puesto que la precipitación de una hidroxisal determinada, depende fundamentalmente de sus condiciones de formación, fué preciso utilizar una gama muy amplia de concentraciones de la sal metálica de partida, para poder establecer los límites de estabilidad de los cinco hidroxiclорuros de níquel distintos que pudieron ser identificados.

Además como se mencionó anteriormente, debido a la gran inercia química de estos compuestos, las transformaciones de unas fases en otras, en las condiciones ordinarias de trabajo, requieren largos tiempos de reacción para ser observables, por lo que fué preciso la utilización de temperaturas más altas, en la aceleración de estos procesos.

Así, se emplearon temperaturas de 25° C, 50° C, 100° C y 200° C, en cada una de las experiencias, viendo de esta forma la influencia de esta variable en la estabilidad de las fases que se producen.

a) Tratamiento a 25° C

Cuando la concentración de la disolución de cloruro de níquel es de 0,28 M, y se añade hidróxido sódico hasta el 80 % en volumen de la sal de partida, se obtiene siempre una sal básica, de color verde oscuro, cuyo roengenodiagrama muestra pocas y mal definidas líneas de difracción. La composición de este compuesto se puede representar como $\text{Ni Cl}_2 \cdot 6-7\text{Ni (OH)}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, denominado hidroxiclорuro V de níquel y que resulta ser isomorfo de su homólogo de cobalto hidroxiclорuro V de cobalto.

Este hidroxiclорuro V de níquel, obtenido de esta forma, no se altera con el tiempo, resultando ser un compuesto muy estable cuando se produce en estas condiciones.

Si la concentración de la sal metálica es menor que 0,26 M, se obtiene inicialmente el hidroxiclорuro V, pero ya a temperatura ambiente evoluciona hacia la formación del hidróxido de níquel, cuando se deja en contacto con sus aguas madres, de modo que al cabo de algún tiempo se puede apreciar una disminución del pH del medio de reacción.

Para concentraciones de las disoluciones de cloruro de níquel comprendidas entre 0,28 y 1,5 M, hidrolizadas con Na OH, se forma una nueva hidroxisal, de color verde claro, de composición química $\text{Ni Cl}_2 \cdot 3-4 (\text{OH})_2\text{Ni} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, que se llamó hidroxiclорuro IV de níquel,

Los diagramas de Rayos-X de este compuesto son poco nítidos, sin embargo, se observa que las líneas de difracción se hacen más fuertes cuando las disoluciones de partida son más concentradas ó cuando se prolonga mucho el tiempo de envejecimiento.

Si la concentración de la sal metálica es mayor de 1,5 M, aparece otra hidroxisal distinta, con un roentgenodiagrama característico, de fórmula $\text{Ni Cl}_2 \cdot 2\text{Ni} (\text{OH})_2 \cdot 3-4\text{H}_2\text{O}$, hidroxicloruro III de níquel.

b) Tratamiento a 50° C.

Las transformaciones de estos compuestos a 50° C, son extremadamente lentas, no habiéndose observado ninguna modificación al cabo de treinta días, por lo que los ensayos requirieron una duración de por lo menos seis meses.

En los precipitados obtenidos con concentraciones de cloruro de níquel menores de 0,25 M y sometidos a 50° C, se produce invariablemente un cambio de fase, dando siempre como producto final el hidróxido de níquel.

Para concentraciones comprendidas entre 0,25-0,5 M, en las condiciones anteriores, el hidroxicloruro V de níquel, se transforma en parte en hidróxido, apareciendo siempre una mezcla de las dos fases, aunque la proporción de hidróxido disminuye a medida que aumenta la concentración de la sal neutra.

Cuando la concentración de cloruro de níquel es mayor que 0,5 M se forma el cloruro básico IV, presentando en estas condiciones mayor cristalinidad que el obtenido a temperatura ambiente.

Si se parte de soluciones más concentradas, la hidroxisal obtenida es siempre el hidroxicloruro III de níquel.

c) Tratamiento a 100° C

En los procesos realizados a 100° C, aparece una nueva hidroxisal, para concentraciones de la sal metálica entre 0,5 y 3,3 M. A esta sal básica, de fórmula $\text{Ni Cl}_2 \cdot 3 \text{Ni (OH)}_2$, se la llamó hidroxicloruro II de níquel.

d) Tratamiento a 200° C.

Se determinaron las modificaciones que tenían lugar cuando los sólidos inicialmente preparados, eran sometidos a temperaturas de 200° C, de forma que se pudo poner de manifiesto en este tratamiento la existencia de otra sal básica diferente, hidroxicloruro I de níquel, de composición $\text{Ni Cl}_2 \cdot \text{Ni (OH)}_2$, que se forma cuando las concentraciones de las disoluciones iniciales son las más concentradas (1-3 M), obteniéndose en el caso de las más diluidas, el hidroxicloruro II de níquel, que ya aparecía en el envejecimiento a 100° C.

Estos hidroxicloruros I y II, que se obtienen a altas temperaturas no evolucionan al enfriarse hacia los productos que se obtienen a temperatura ambiente, de lo que se deduce, que son compuestos muy estables, como además indica su composición química, pero debido a la inercia de estos sistemas no aparecen en condiciones ordinarias.

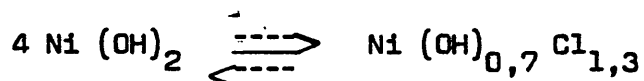
Los hidroxicloruros de níquel I y II, presentan estructuras en capas sencillas, perteneciendo el primero al tipo C_6 y el segundo al tipo C_{19} .

El hidroxicloruro I de níquel, Ni (OH) Cl , tiene

unas dimensiones reticulares $a = 3,26 \text{ \AA}$ $c = 5,67 \text{ \AA}$.

El hidroxiclорuro II, de fórmula ideal $\text{Ni}(\text{OH})_{1,5}\text{Cl}_{0,5}$ resultó ser una hidroxisal de composición variable, siendo los límites entre los que puede oscilar los que se expresan mediante la fórmula $\text{Ni}(\text{OH})_{1,32-1,62}\text{Cl}_{0,68-0,38}$, con unos parámetros de red $a = 3,19 - 3,16 \text{ \AA}$ $c = 5,55 - 5,44 \text{ \AA}$, cuyos valores dependen de la proporción de los iones cloruro e hidroxilo, de acuerdo con lo establecido anteriormente.

El hidroxiclорuro V de níquel pertenece al conjunto de hidroxisales que tienen estructura en láminas dobles desordenadas y que puede representarse por:



siendo las dimensiones determinadas de la celdilla elemental:

$$a = 3,05 \text{ \AA} \quad c = 8,00 \text{ \AA}$$

La estructura del hidroxiclорuro III, no pudo ser aclarada por estos autores. Ostwald (6) encontró para este compuesto dos fases cristalinas distintas, Una la $\alpha\text{-Ni}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, obtenida según el procedimiento anterior, y que resultó ser hexagonal del tipo C_6 siendo $a = 3,19 \text{ \AA}$ $c = 5,51 \text{ \AA}$.

La otra, producida por síntesis hidrotermal a partir de NiO y NiCl_2 , conocida como $\beta\text{-Ni}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ del tipo atacamita, con unos parámetros de red:

$$a = 6,17 \text{ \AA} \quad b = 9,07 \text{ \AA} \quad c = 6,70 \text{ \AA}$$

II.3.- HIDROXISALES DOBLES

Se forman las hidroxisales dobles, cuando se sustituyen parte de los iones metálicos en la sal básica simple por otro catión, de forma que la estructura cristalina de los compuestos formados, pueden referirse, la mayor parte de las veces, a la estructura de la hidroxisal simple.

Esta sustitución de un catión por otro, suele verificarse de forma estadística, dando lugar a series continuas de compuestos isomórficos, pero de distinta composición química, dependiendo ésta de la proporción de iones que han sido sustituidos.

El conocimiento de estas sustancias es aún escaso, a pesar de que algunas de ellas presentan gran interés técnico, como se ha visto en los procesos de endurecimiento del cemento, en los cuales juega un papel importante la formación de hidroxisales dobles de calcio y aluminio (38) (39) (40) (41).

Las publicaciones sobre este tema, se reducen a unos pocos trabajos sobre hidroxisales dobles del anión cloruro (8) (42) (43) (44) (45) (46), nitrato (47) (48) (49) (50), sulfato (51) (52) (53) (54), seleniato (55), y uno más reciente del ión tiocianato (56).

II.3.1.- HIDROXICLORUROS DOBLES DE NIQUEL Y COBRE

Cuando se estudian los productos que se obtienen por precipitación incompleta de una mezcla de cloruros de níquel y cobre, sometidos a envejecimiento, Feitnacht y Maget (8), encuentran tres hidroxicloruros dobles diferentes de estos dos metales.

Uno, es del tipo II- γ de cobre (tipo paratacamita), en el cual la sustitución de iones cobre por níquel nunca es completa, siendo la fórmula $\text{Cu}_{0,6}\text{Ni}_{1,4}(\text{OH})_3\text{Cl}$, la que representa el mayor porcentaje de iones níquel en la composición.

Aparece además una fase del tipo C_6 , y otra del tipo II de níquel, de estructura semejante a C_6 , que admite desde el 80-97,5 % de átomos de níquel, en una serie continua de compuestos, cuyos términos inicial y final son:



En esta serie las distancias entre los iones metálicos y entre las capas son respectivamente iguales a los valores a y c del hidroxiclорuro II de níquel, de estructura tipo C_6 , de parámetros:

$$3,19 < a > 3,13 \qquad 5,55 < c > 5,44$$

siendo los del hidroxiclорuro II- α de cobre y níquel:

$$a = 3,17 \text{ \AA} \qquad c' = 5,44 \text{ \AA}$$

O. García Martínez, J. Cano Ruiz y E. Gutierrez Rios (44), no observan, sin embargo, la formación de ningún compuesto de estos metales distinto del hidroxiclорuro II- γ de cobre.

I. Rasines (45), precipitando incompletamente mezcla de disoluciones de las dos sales de concentración 2 M, obtienen siempre mezcla de los dos hidroxiclорuros II- γ y II- δ de cobre, que solo admite la sustitución de iones cobre por níquel,

para concentraciones de iones níquel en disoluciones iguales ó superiores al 50 %. Cuando la concentración es del 80 % la sustitución alcanza el 26,8 % de iones de cobre.

II.3.2.- HIDROXICLORUROS DOBLES DE NIQUEL Y COBALTO

O. García Martínez y E. Gutierrez Rios (43), obtienen los hidroxiclорuros dobles de cobalto y níquel por precipitación incompleta de mezclas de disoluciones de los cloruros y posterior envejecimiento a 70° C. Cuando la concentración de iones cobalto en la disolución de partida es inferior al 40 % (referido al total de iones), obtienen compuestos de estructuras igual a la del hidroxiclорuro verde de cobalto $4\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$ ó $\text{Co}_5(\text{OH})_9\text{Cl}$ en la que se observa la sustitución desde el 100 % hasta el 68 % de los iones cobalto por níquel.

Si la concentración de iones cobalto en la disolución está comprendida entre el 40-60 %, obtienen una mezcla de dos fases, una la del hidroxiclорuro II de cobalto, de color rosa, $\beta\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ y la del verde $\text{Co}_5(\text{OH})_9\text{Cl}$.

Por último para concentraciones de cobalto superiores al 70 %, obtienen una sola fase, la del hidroxiclорuro II- β de cobalto, en la que se pueden sustituir hasta un 20 % de los iones cobalto por níquel.

Posteriormente los mismos autores (44), estudian los productos en la precipitación incompleta con sosa de dos series de mezclas de disoluciones de cobalto y de níquel en proporciones variables, y envejecimiento a 70° C. Las dos series unicamente se diferencian en el modo de agitación, a las que se

someten durante el proceso de envejecimiento.

Los resultados que se obtienen de esta forma se es
criben en la Tabla IV.

TABLA IV

Primera serie		Segunda serie	
C_{Co}	Fases presentes	C_{Co}	Fases presentes
100 - 65	rosa	100-65	rosa
65 - 35	rosa + verde	65-40	rosa + verde
35 - 25	verde	40-20	rosa + verde + $Ni(OH)_2$
25 - 0	verde + $Ni(OH)_2$	20- 0	$Ni(OH)_2$

significando C_{Co} el % de iones Co referido al total de iones cobalto y níquel, y rosa y verde las fases que presentan, respectivamente, la estructura de los hidroxiclорuros II- β y verde de cobalto.

Rasines (45), encuentra que a partir de disoluciones 2 M de las sales metálicas, cuando la concentración de los iones cobalto referido al total de iones es del 90 % ó del 70 %, el producto resultante es un hidroxiclорuro doble de cobalto y níquel que adopta la misma estructura que el hidroxiclорuro II- β de cobalto, pudiéndose entonces concebirse como una sustitución isomórfica del hidroxiclорuro II- β de cobalto, en la que se han sustituido respectivamente 5,5 y 16 % de los iones cobalto por iones níquel.

níquel.

Cuando la concentración de los iones cobalto en la disolución es de 80 ó está comprendida entre 60 - 40 %, se obtienen mezcla de dos fases: una con estructura II- β de cobalto y otra con estructura en capas dobles desordenadas igual que la del hidroxiclорuro V de níquel ó que la verde de cobalto.

Por último, cuando las concentraciones de cobalto, siempre referidas al total de iones metálicos en disolución, está comprendida entre el 30 - 20 %, es decir, para concentraciones de níquel menores que el 80 % y mayores que el 70 %, se obtienen dos fases: una de igual estructura que el $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y otra del mismo tipo que el hidroxiclорuro V de níquel.

II.3.3.- HIDROXICLORUROS DOBLES DE NIQUEL Y CINCO

Estos compuestos han sido preparados por J. Cano Ruiz, F. Aragón de la Cruz y O. García Martínez (57), por precipitación incompleta mediante hidrólisis con sosa de disoluciones mezcla de los dos cloruros y envejecimiento posterior a temperatura ambiente.

Cuando la concentración de iones níquel en disolución llega hasta el 80 %, referido al total de iones metálicos, obtienen un compuesto con la estructura del hidroxiclорuro II de cinc, en el que el 48 % de los iones cinc, se pueden sustituir por iones níquel.

Las distancias interlaminares medidas para esta serie continua de compuestos varía desde 8,04 Å en las muestras de

bajo grado de sustitución isomórfica hasta 8,40 Å en las muestras con 48 % de iones cinc sustituidos por níquel.

Los resultados de este estudio, que se extiende también a los hidroxiclорuros dobles de otros cationes, apoyan la observación de los autores respecto a la influencia de dos factores en el tipo de estructura adoptadas en los hidroxiclорuros dobles: la diferencia de solubilidad de los hidróxidos y el tipo de hidroxisales sencillas que forman cada uno. Esta observación se confirma posteriormente en otro trabajo.

Rasines (45) da cuenta, de dos fases diferentes en estos compuestos: uno correspondiente al hidroxiclорuro II de Zn y otra al hidroxiclорuro V de níquel.

La primera aparece para concentraciones de níquel iguales ó inferiores al 30 %. La segunda para concentraciones de níquel superiores al 70 %, apareciendo en los puntos intermedios mezcla de las dos fases.

La fase isomórfica con el hidroxiclорuro V de níquel admite hasta un 45,8 % de iones cinc y la de estructura igual al hidroxiclорuro II de Cinc hasta el 23,6 % de iones níquel.

II.3.4.- HIDROXICLORUROS DOBLES DE CADMIO

No han sido investigados hasta ahora los hidroxiclорuros dobles en los que el ión cadmio sea uno de los constituyentes de la sal básica.

De las hidroxisales dobles de cadmio, únicamente han sido estudiados los hidroxitiocianatos de cinc y cadmio (56), en un trabajo que ha sido tema de una tesis doctoral.

Es por este motivo, por lo que nosotros iniciamos la investigación de los hidroxiclорuros dobles, cuando uno de los iones metálicos es el cadmio, y el otro un catión divalente de la primera serie de transición.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1.- OBJETO DEL TRABAJO

El objeto del presente trabajo, es estudiar la posibilidad de formación de los hidroxiclорuros dobles de cadmio y níquel, que hasta ahora no han sido investigados.

La elección de estos dos metales para la formación de dichos compuestos se debe a varias razones:

Por una parte, puesto que los hidroxiclорuros dobles, son los más estudiados dentro de este grupo de sales básicas, la investigación de estas hidroxisales representa cubrir una laguna en el conocimiento de las mismas, sobre todo, si se tiene en cuenta la pequeña información que existe sobre el comportamiento del cadmio en este tipo de sustancias.

De otro lado, de acuerdo con los valores de los radios iónicos de los cationes divalentes (58) $r_{\text{Cd}^{2+}} = 0,97 \text{ \AA}$ y $r_{\text{Ni}^{2+}} = 0,69 \text{ \AA}$, es posible prever ciertas diferencias en las propiedades de estos metales, cuando se trata de la sustitución isomórfica de uno por otro.

En la formación de los hidroxiclорuros dobles, obtenidos a partir de disoluciones mezcladas de los cloruros de cadmio y níquel, la sustitución de Cd^{2+} por Ni^{2+} , no supone ningún inconveniente, de acuerdo con el menor tamaño de este último. Los cationes Ni^{2+} , se situarán en algunos huecos, que en la hidroxisal sencilla estuviese ocupando el ión Cd^{2+} , de forma que esta sustitución no alteraría las estructuras de las sales básicas de cadmio.

Sin embargo, en las redes cristalinas de los hidroxiclорuros de níquel, la sustitución de iones Ni^{2+} por iones Cd^{2+} , puede no tener lugar, ó si se produce, originar ciertas deformaciones en las estructuras de los mismos, debido al mayor radio iónico del ión Cd^{2+} .

Es posible, entonces, a partir de los diagramas de difracción de Rayos-X, observar las variaciones que ocurren en la red cristalina de una determinada hidroxisal sencilla, cuando coexisten, dos cationes metálicos de esta índole.

Por último, resulta de interés la obtención de óxidos mixtos de cadmio y níquel, a partir de sus hidroxiclорuros dobles, cuando éstos se someten a tratamientos térmicos adecuados.

Todas estas consideraciones, nos indujeron a realizar un estudio, lo más completo posible, sobre la naturaleza de los hidroxiclорuros dobles de estos dos metales, sus condiciones de formación, su estabilidad térmica, la evolución de sus parámetros reticulares a partir de sus roentgenodiagramas - de acuerdo con la cantidad de iones presentes -, su descomposición térmica, la determinación de las densidades, etc...

En el estudio de los compuestos obtenidos, se hace indispensable la identificación de los mismos, para conocer la naturaleza de las sales básicas objeto del trabajo.

Una primera etapa en esta investigación, requiere el uso de la difracción de Rayos-X, que permite averiguar, la existencia de una ó más fases cristalinas en un sólido determinado.

Asimismo, resulta particularmente útil, el empleo del microscopio electrónico, para detectar pequeñísimas cantida-

des de una fase en el seno de otra.

La utilización conjunta de estas dos técnicas, constituye entonces, un instrumento valioso en el conocimiento de las hidroxisales, resultando posible su identificación, desde el punto de vista de su estructura cristalina y pureza de fases.

A partir del análisis químico de los compuestos, se puede conocer su fórmula de constitución, así como la existencia de sustitución isomórfica y la proporción en que ésta tiene lugar.

En las secciones siguientes se describen los métodos y aparatos utilizados en la identificación de estos compuestos.

III.2.- ANALISIS QUIMICO

En las muestras preparadas fué preciso determinar Cl^- , Cd^{2+} , Ni^{2+} y los 2 cationes conjuntamente, cuando se trata de hidroxisales dobles.

Los métodos que se emplearon fueron:

a) Determinación de Cl^-

Se llevó a cabo en todas las muestras mediante procedimiento gravimétrico (59), basado en la pequeña solubilidad del cloruro de plata en ácido nítrico diluido.

Se pesaron alrededor de 0,5 gr. de la sustancia,

trasladándolo a continuación a un vaso de 250 ml. al que se añadía agua destilada hasta unos 100 ml. para su disolución en agitador magnético.

Se agregaba una vez disuelto, disolución de Ag NO_3 5N, en cantidad ligeramente superior a la necesaria para la precipitación de los Cl^- en la muestra más rica, Se dejó decantar el precipitado, añadiendo después unas pocas gotas de disolución de Ag NO_3 para comprobación de la total precipitación de los Cl^- .

A continuación se calentó hasta casi ebullición, agitando fuertemente hasta que el precipitado se hacía más cristalino y el líquido más claro, comprobando de nuevo mediante adición de una ó dos gotas de Ag NO_3 , que la precipitación de cloruros ha sido completa.

El precipitado se decantó en el vaso, pasando después el líquido a través de una placa filtrante que previamente había sido pesada, lavando repetidamente con ácido nítrico muy diluido hasta que no se acusa contenido en plata.

La calcinación del sólido se hizo de forma paulatina, hasta temperatura de $145 - 50^\circ \text{C}$, durante un par de horas, al cabo de las cuales se dejó enfriar, pesándolo a continuación.

b) Determinación de Cd^{2+}

En el caso de hidroxisales correspondientes a términos de las series, que son sales básicas simples de cadmio, la determinación del ión Cd^{2+} , se realizó mediante valoración complexométrica con EDTA, de acuerdo con el siguiente procedimien-

to (60).

Se neutraliza con Na OH, la solución ácida que no debe contener más de 50 mg de Cd por cada 100 ml. de solución , añadiendo a continuación 2 ml. de tampón Cl NH_4 : NH_3 (pH = 10) por cada 100 ml. de muestra, agregando después el indicador erio cromo-T, de forma que la solución toma una coloración rojiza.

En este momento se comienza la valoración con EDTA 0,01 M hasta que la solución vira a azul, siendo conveniente que durante este proceso la temperatura se mantenga entre 30 y 40° C.

1 ml. EDTA equivale a 1,124 mg. de Cd.

c) Determinación de Ni^{2+}

En las hidroxisales simples de níquel, así como para comprobación de otros métodos empleados, la determinación de Ni^{2+} , se realizó por gravimetría, precipitándolo como dimetilgloximato de níquel, según (61) el método que sigue:

Se diluyen a unos 200 ml. la disolución de la sal de níquel que no debe contener más de 0,05 gr. del metal, acidulando ligeramente con Cl H diluido (1:1), y calentando posteriormente a 70 - 80° C . Se añade después 25 ml. de disolución alcohólica al 1 % de dimetilgloxima, y NH_4 OH (1:1) hasta reacción ligeramente alcalina y persistente olor amoniacal, dejando reposar una hora al baño-María, agregando de vez en cuando gotas de NH_4 OH para reponer el que se volatiliza. La disolución se filtra posteriormente en placa de vidrio, lavando el precipitado con agua caliente hasta que el filtrado no acuse reacción de cloru-

ros. El precipitado se seca en estufa a 110 - 120° C durante una hora, y se pesa una vez enfriado.

$$\text{Factor Ni}/(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2) \quad \text{Ni} = 0,2032$$

d) Determinación de Cd^{2+} y Ni^{2+}

Cuando se trata de hidroxisales dobles, en las cules coexisten Cd^{2+} y Ni^{2+} , se hizo necesario el análisis espectrofotométrico de ambos cationes, puesto que en los métodos cuantitativos usuales, tiene lugar interferencias entre ellos.

Para la determinación de estas medidas se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer 303, perteneciente al Departamento de Química Análitica de la Facultad de Químicas, equipado con sistema de haz doble de único detector para ambos haces, siendo modulada la fuente luminosa en el equipo, pero no la aportación luminosa debido a la llama. Posee un sistema óptico de red de difracción, montaje Czerny-Turner de alta dispersión, con sistema focal del monocromador de 400 mm. Es apto para medidas entre 1.930 y 8.550 Å, siendo la precisión de la lectura de longitudes de onda de ± 10 Å.

Admite como fuente luminosa lámparas de cátodo hueco y de descarga de arco, que pueden trabajar con intensidades de hasta 50 mA. Se emplearon en todas las medidas, lámparas Perkin-Elmer Intersitron.

La lectura de la señal luminosa se realiza en porcentaje de absorción, bien de forma análogica ó bien en un registrador gráfico Itachi Perkin-Elmer 159, conectado al espectrosco

pio mediante una salida de lectura de cero automático.

En todos los casos se ha empleado una cabeza de mechero Belling de tres ranuras. El aire filtrado entra a presión de 30 psi. ($2,1 \text{ Kg/cm}^2$), y el acetileno purificado es de calidad CH 25.

En la determinación del cadmio se emplea una λ de 228 nanometros, con las siguientes condiciones instrumentales: lám para de cátodo hueco de cadmio, intensidad de 9 mA, rendija 4 (1 mm, 7 Å), flujo de aire, posición de rotámetro 9,5, equivalente a 22 l/min., flujo de acetileno posición de rotámetro 9, aproximadamente 4 l/min., expansión de escala 1 X, supresión de ruido 2.

Las condiciones operatorias en el caso del níquel son: lámpara de cátodo hueco de níquel, $\lambda = 231,2$ nanometros, intensidad 34 mA, rendija 3 (0,3 mm, 2 Å), flujo del aire, posición de rotámetro 9,0, 4 l/min., siendo la expansión de la escala y la supresión de ruido iguales que para el cadmio.

III.3.- MICROSCOPIA ELECTRONICA

Para el examen al microscopio electrónico se han utilizado suspensiones de las muestras en alcohol butílico normal, empleando en algunos casos el ultrasonido para conseguir una mejor dispersión.

Se utilizó un microscopio electrónico Siemens Elmiscop 102, perteneciente al Instituto de Química Inorgánica Elhuyar del C.S.I.C.

Durante el funcionamiento, la tensión de acelera-

ción puede ser de 20, 40, 60, 80, 100 y 125 KV. Gracias al pequeño haz de alumbramiento, el calentamiento de la muestra queda muy reducido.

Los aumentos electroópticos están comprendidos entre 200 y 500.000 y pueden llegar hasta 1.000.000 modificando la intensidad de la corriente de la lente objetivo, siendo su resolución de 2 nanómetros entre planos.

El microscopio dispone de un goniómetro que permite inclinar la muestra 45° en los dos ejes del plano y modificar la altura de la preparación.

III.4.- DIFRACCION DE RAYOS X

Se ha empleado el método de polvo, para la identificación de las sustancias mediante difracción de Rayos-X.

En la obtención de los diagramas se han utilizado los aparatos Philips del Instituto de Química Inorgánica "Elhuyar" del C.S.I.C., modelos PW 1010/30 y PW 1310/00 de 1 y 2 Kw, respectivamente.

Las cámaras empleadas fueron en todos los casos cilíndricas, modelo PW 1024, de 114,6 mm. de diámetro interior.

Los roentgenogramas se realizaron a temperatura ambiente, mediante exposición a la radiación K_{α} del cobre (filtro níquel), necesitándose unas dos horas para obtener los diagramas correspondientes a los compuestos de cadmio y ocho horas para conseguir una nitidez adecuada en los de níquel.

Además, en muchos casos, se obtuvieron diagramas de Rayos-X, en un registro gráfico PW 1051, fundamentalmente para los compuestos de cadmio y en los casos en que fué necesario hacer una lectura más precisa, siendo la radiación empleada, igual que en el procedimiento anterior la K_{α} del cobre ($\lambda = 1,5402$).

III.5.- SINTESIS DE LOS HIDROXICLORUROS DOBLES DE CADMIO Y NIQUEL

Todos los métodos descritos en la Bibliografía para la obtención de las hidroxisales se basan siempre en la hidrólisis parcial de las sales neutras correspondientes.

Estos procesos de hidrólisis pueden llevarse a cabo, sin embargo, de forma diferente, dependiendo de la naturaleza del agente hidrolizante empleado. Si el agente que se utiliza es una base fuerte, la reacción transcurre de modo rápido, pero si la base añadida es débil, la hidrólisis se produce de forma lenta.

Se ha podido determinar que el procedimiento de síntesis utilizado en la obtención de estos compuesto, juega un papel importante en la formación de una determinada hidroxisal, influyendo además en la estabilidad de estas sustancias, factores tales como la concentración de la sal de partida, concentración de la base empleada, cantidad de base añadida y la forma en que se ha realizado el proceso de envejecimiento de los productos recién precipitados.

Estos procesos de envejecimiento se hacen necesarios, por una parte, para que se alcance el equilibrio entre las

fases inicialmente existentes, y por otra, para aumentar el tamaño de grano de las hidroxisales recién obtenidas, con el fin de poder caracterizarlas desde el punto de vista de su estructura cristalina.

En el envejecimiento de las hidroxisales, es preciso destacar la influencia que tienen en la estabilidad de las fases que se producen, la temperatura y el tiempo empleados en estos procesos.

Las publicaciones sobre los hidroxicloruros simples de cadmio y níquel, dan cuenta del empleo de muy diversos métodos en su preparación: hidrólisis rápida (9), (5), (6), (28), (12), (58); hidrólisis lenta (30), (37), (31), (32), (62), (63), (64), (65); síntesis hidrotermal (6), y reacciones topoquímicas de cambio aniónico (31).

En este trabajo, todos los compuestos obtenidos, se han sintetizado mediante hidrólisis rápida, utilizando como agente precipitante Na OH, siguiendo la línea de investigación de la Sección de Hidroxisales del Instituto de Química Inorgánica "Elhuyar" del C.S.I.C.

Para la precipitación de los hidroxicloruros dobles de cadmio y níquel, se parte de disoluciones mezcladas de los dos cloruros metálicos, en las que se van variando las proporciones de los cationes, siendo el término inicial de cada una de las series obtenidas, la hidroxisal que precipita con el 100% de un metal, y el término final, la sal básica que se obtiene con el 100 % del otro, pasando de un término a otro de la serie, cuando se varían las proporciones de las sales metálicas de cinco en cinco por ciento.

Con objeto de estudiar la influencia de los factores mencionados anteriormente, se han utilizado distintas concentraciones de las disoluciones neutras de partida: 0,2 M; 0,5 M ; 0,7 M; 1 M y 2 M.

Asimismo, para cada una de estas concentraciones, se han añadido distintas cantidades de Na OH: 25, 50, y 75 % del volumen inicial de la disolución metálica, empleándose en todos los casos concentraciones iguales de la sal y de la base, cuando éstas se expresan en equivalentes / litro.

Por último, se ha investigado la influencia que tiene en la estabilidad de estas sustancias la temperatura de envejecimiento, de manera que para todas las series obtenidas, se han hecho dos experiencias paralelas: una, con envejecimiento a temperatura ambiente y otra, con envejecimiento a 70° C , siendo el tiempo de dicho proceso para todas las hidroxisales obtenidas, de quince días.

IV.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

TABLA V

% de los cationes en la disolución inicial	Fases cristalinas	% Cl ⁻	% Cd ²⁺	% Ni ²⁺	% OH ⁻	% H ₂ O	Fórmula	% sus iso
100 Cd ²⁺	CdOHC1	21'30	68'14	--	10'56	--	CdOHC1	1
75 Cd ²⁺ - 25 Ni ²⁺	CdOHC1	21'35	68'09	--	10'56	--	CdOHC1	2
70 Cd ²⁺ - 30 Ni ²⁺	CdOHC1	21'32	68'13	--	10'55	--	CdOHC1	2
65 Cd ²⁺ - 35 Ni ²⁺	CdOHC1	21'27	68'05	--	10'68	--	CdOHC1	3
60 Cd ²⁺ - 40 Ni ²⁺	CdOHC1	22'61	60'93	5'61	10'84	--	Cd _{0'85} Ni _{0'15} OHC1	4
55 Cd ²⁺ - 45 Ni ²⁺	CdOHC1	23'08	57'82	8'02	11'07	--	Cd _{0'79} Ni _{0'21} OHC1	4
50 Cd ²⁺ - 50 Ni ²⁺	CdOHC1	23'67	54'02	10'97	11'35	--	Cd _{0'72} Ni _{0'28} OHC1	5
45 Cd ²⁺ - 55 Ni ²⁺	CdOHC1	24'19	50'60	13'62	11'60	--	Cd _{0'66} Ni _{0'34} OHC1	2
40 Cd ²⁺ - 60 Ni ²⁺	CdOHC1	25'11	44'57	18'29	12'02	--	Cd _{0'56} Ni _{0'44} OHC1	3
35 Cd ²⁺ - 65 Ni ²⁺	CdOHC1	25'49	42'02	20'26	12'22	--	Cd _{0'52} Ni _{0'48} OHC1	4
30 Cd ²⁺ - 70 Ni ²⁺	CdOHC1	25'55	37'31	22'16	12'46	--	Cd _{0'47} Ni _{0'53} OHC1	5
25 Cd ²⁺ - 75 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	-----	1
20 Cd ²⁺ - 80 Ni ²⁺	V de nfquel	7'23	12'20	35'14	24'06	21'37	Cd _{0'48} Ni _{2'92} (OH) ₆ Cl ₁ .5H ₂ O	1
15 Cd ²⁺ - 85 Ni ²⁺	V de nfquel	7'11	10'05	37'85	21'49	22'75	Cd _{0'44} Ni _{3'06} (OH) ₆ Cl ₁ .6H ₂ O	1
10 Cd ²⁺ - 90 Ni ²⁺	V de nfquel	7'48	7'03	40'27	23'47	21'75	Cd _{0'31} Ni _{3'19} (OH) ₆ Cl ₁ .5H ₂ O	
5 Cd ²⁺ - 95 Ni ²⁺	V de nfquel	7'35	7'42	41'97	22'94	20'32	Cd _{0'29} Ni _{3'21} (OH) ₆ Cl ₁ .5H ₂ O	
100 Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	--	--	63'12	36'88	--	Ni(OH) ₂	

Serie 0'2 M. Precipitación con el 25% de NaOH y envejecimiento a temperatura ambiente.

Precipitación con el 25 % de Na OH y envejecimiento a temperatura ambiente (Tabla V)

Los hidroxiclорuros dobles de cadmio y níquel, se obtuvieron según el procedimiento descrito anteriormente, cuando se parte de disoluciones mezcladas de los dos cloruros metálicos, ambas de concentración 0,2 M, a las que se agrega una cantidad de álcali equivalente al 25 % en volumen de la disolución metálica de partida.

Con objeto de determinar las fases que se producen, a medida que se varía la proporción de los iones Cd^{2+} y Ni^{2+} en las disoluciones neutras, se precipitan inicialmente tres únicos puntos intermedios, cuyas proporciones relativas de los cationes pueden expresarse por: 25 % Cd^{2+} - 75 % Ni^{2+} ; 50 % Cd^{2+} - 50 % Ni^{2+} y 25 % Cd^{2+} - 75 % Ni^{2+} , además de los términos inicial y final de la serie, correspondientes a los hidroxiclорuros de cadmio y níquel, respectivamente.

Una vez identificadas las sustancias así obtenidas, se precipita el resto de los términos, que conducen a establecer los límites de estabilidad de las fases encontradas.

Durante la obtención de todos los compuestos, se hace pasar corriente de nitrógeno a través de las soluciones, para conseguir una atmósfera inerte en el seno de las mismas, a fin de evitar posibles fenómenos redox que pudieran tener lugar.

Los productos se dejan envejecer a temperatura ambiente.

biente durante quince días, siendo agitados periódicamente, de forma que se mantenga homogéneo el medio reaccionante en el transcurso del envejecimiento.

Al cabo de dicho tiempo, los sólidos se separan de sus aguas madres mediante centrifugación, lavándolas posteriormente con agua, alcohol de 96%, acetona y éter, dejándolas secar a continuación sobre plato poroso en desecador a vacío.

La identificación de las muestras se llevó a cabo, mediante difracción de Rayos-X, Microscopia electrónica y análisis químico, según los métodos descritos en III.2., siendo los resultados obtenidos los que se exponen a continuación:

a) Como se indica en la Tabla V, desde el término precipitado con el 100 % Cd^{2+} en la solución inicial, hasta el obtenido con el 30 % Cd^{2+} - 70 % Ni^{2+} , referido igualmente a las proporciones de los cationes en la disolución metálica de partida, aparece una fase cristalina única, con unos diagramas de difracción de Rayos-X característicos. Las lecturas de las líneas de los difractogramas para estos compuestos resultaron ser análogos a las dadas para el hidroxiclorigenato I de cadmio (67), de fórmula $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$, como se muestran en la Tabla VI.

La observación al microscopio electrónico de las muestras preparadas de estas sustancias, confirmaron asimismo los resultados obtenidos por el método de difracción de Rayos-X, cuyas microfotografías se exponen en las figuras 13 y 14.

Los datos de los análisis químicos efectuados para estas muestras, pusieron de manifiesto, que desde el término 100 % Cd hasta el 65 % Cd^{2+} - 35 % Ni^{2+} , las fórmulas de estos



Fig. 13.- Hidroxicloruro I de cadmio. Solución 0,2 M. 100 % Cd^{2+} ,
25 % Na OH, y envejecido a temperatura ambiente.
40.000 aumentos.



Fig. 14.- Hidroxicloruro I de Cadmio. Soluciones 0,2 M, 60 % Cd^{2+} -
- 40 % Ni^{2+} , 25 % Na OH y envejecimiento a temperatura
ambiente. 30.000 aumentos.

TABLA VI

Cd OH Cl		Cd OH Cl	
<u>experimental</u>		<u>ficha 18-259 ASTM</u>	
<u>d</u>	<u>I/I₀</u>	<u>d</u>	<u>I/I₀</u>
5,12	72	5,11	95
3,172	39	3,175	20
3,027	100	3,033	100
2,694	31	2,699	20
2,557	17	2,559	10
2,323	90	2,325	80
1,995	16	1,992	8
1,832	44	1,834	25
1,724	32	1,726	16
1,722	35	1,720	10
1,705	10	1,706	4
1,585	7	1,588	2
1,568	18	1,569	8
1,514	11	1,517	2
1,501	9	1,503	6
1,493	16	1,491	8
1,439	22	1,440	10
1,348	8	1,349	2
1,326	9	1,328	2
1,252	8	1,254	2
1,247	13	1,248	4
		1,200	2
		1,192	4
		1,168	2
		1,162	2

compuestos corresponden a $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$, mientras que desde el término 60 % Cd^{2+} - 40 % Ni^{2+} hasta 30 % Cd^{2+} - 70 % Ni^{2+} , tiene lugar para esta fase cristalina una sustitución isomórfica de Cd^{2+} por Ni^{2+} , que aumenta de forma progresiva, a medida que en las disoluciones metálicas iniciales se incrementa la proporción de Ni^{2+} .

En estos sólidos en los que se produce sustitución isomórfica, se observó un pequeño desplazamiento de las líneas de difracción respecto de la hidroxisal sencilla, así como una variación en la intensidad de las mismas, como aparece reflejado en los roentgenodiagramas de la figura 15.

Los resultados de los análisis, y las fórmulas asignadas para estos compuestos, aparecen representados en la tabla V.

b) El término obtenido con el 25 % Cd^{2+} - 75 % Ni^{2+} , resultó ser mezcla de dos fases cristalinas, una la correspondiente a la hidroxisal I de cadmio, y otra, la identificada como el hidroxiclорuro V de níquel (9). En la figura 16, se muestra la microfotografía correspondiente a esta muestra, así como la lectura de su roentgenodiagrama que aparece en la Tabla VII.

c) Entre los términos correspondientes en las soluciones iniciales a 20 % Cd^{2+} - 80 % Ni^{2+} y 5 % Cd^{2+} - 95 % Ni^{2+} , se identificó una única fase cristalina, cuyo diagrama de Rayos-X posee escasas líneas y poco nítidas, resultando ser análogo al dado por Feitknecht para el hidroxiclорuro V de níquel (9), que no ha sido publicado en A.S.T.M.

La comparación entre dichos roentgenodiagramas se realizó, entonces, a partir de estos datos bibliográficos, cuyas lecturas se representan en la Tabla VIII.

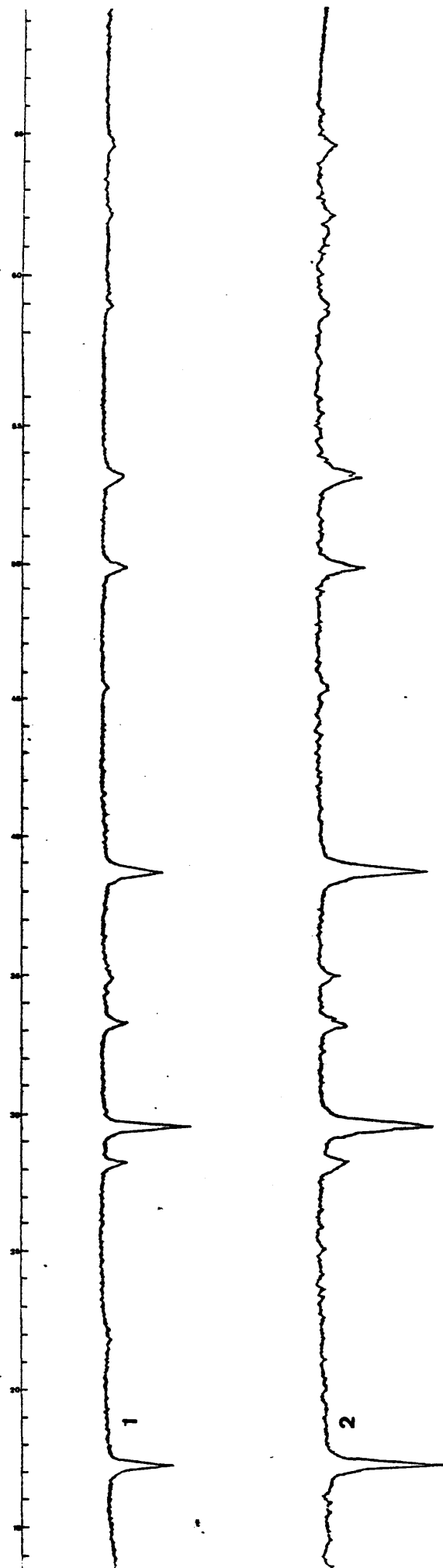


Fig.15.- 1) Difractograma correspondiente a CdOHCl
2) Difractograma correspondiente a $\text{Cd}_x\text{Ni}_{1-x}\text{OHCl}$

TABLA VII

Cd OH Cl		Cd OH Cl + Hidroxícloruro V de níquel		Hidroxícloruro V níquel	
d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
5,11	95	8,11	37	8,11	FFF
3,175	20	5,10	90	4,03	d
3,033	100	4,03	37	2,64	FFF
2,699	20	3,16	40	2,35	d
2,559	10	3,03	100	2,01	d
2,325	80	2,69	45	1,53	FFF
1,992	8	2,64	25	1,449	d
1,834	25	2,56	25	1,32	d
1,726	16	2,32	80		
1,720	10	1,98	30		
1,706	4	1,83	45		
1,588	2	1,72	45		
1,569	8	1,57	30		
1,517	2	1,53	30		
1,503	6				
1,491	8				
1,440	10				
1,349	2				
1,328	2				
1,254	2				
1,248	4				
1,200	2				
1,192	4				
1,168	2				
1,162	2				

TABLA VIII

Hidroxiclорuro V de níquel

Experimental

<u>d</u>	<u>I/I₀</u>
8,10	FFF
4,02	d
2,65	FFF
2,36	d
1,99	d
1,54	FFF
1,45	d
1,33	d

Hidroxiclорuro V de níquel

datos de Feitchnet

<u>d</u>	<u>I/I₀</u>
8,11	FFF
4,03	d
2,64	FFF
2,35	d
2,01	d
1,53	FFF
1,44	d
1,32	d

En la asignación de las fórmulas a estos compuestos, se puso de manifiesto, que ninguno de ellos corresponde a la hidroxisal sencilla de níquel, tal como se deduce de los análisis químicos, apareciendo en todos estos hidroxiclорuros dobles una sustitución isomórfica de Ni^{2+} por Cd^{2+} , como se muestra en la Tabla V.

El estudio al microscopio electrónico, confirma de igual forma, la hipótesis de estructuras en láminas dobles para estos compuestos, cuya línea basal es de $8,10 \text{ \AA}$, pudiéndose observar en la microfotografía de la figura 17, cristales opacos y mal conformados, que indican grandes espesores en las muestras dispersadas, y que justifican los diagramas de Rayos-X tan mal definidos que se observan.

d) Cuando se parte de una solución metálica que contiene 100 % Ni^{2+} , el compuesto precipitado se identificó como $\text{Ni}(\text{OH})_2$, por comparación entre las lecturas de las líneas de su roentgenodiagrama y la ficha de A.S.T.M. (68) expresadas en la Tabla IX.

En la figura 18, se muestra la fotografía obtenida al microscopio electrónico, en la que se observan las delgadas laminillas transparentes del $\text{Ni}(\text{OH})_2$.



Fig. 16.- Mezcla de hidroxiclорuro I de cadmio y de hidroxiclорuro V de níquel. Soluciones 0,2 M, 25 % Cd^{2+} - 75 % Ni^{2+} , 25% Na OH y envejecimiento a temperatura ambiente. 15.000 aumentos.



Figura 17.- Hidroxiclорuro V de níquel. Soluciones 0,2 M, 15 % Cd^{2+} - 75 % Ni^{2+} , 25 % Na OH y envejecimiento a temperatura ambiente. 20.000 aumentos.

TABLA IX

Ni (OH) ₂		Ni (OH) ₂	
<u>Experimental</u>		<u>Ficha 14-117 ASTM</u>	
<u>d</u>	<u>I/I₀</u>	<u>d</u>	<u>I/I₀</u>
4,59	FFF	4,605	100
2,715	FF	2,707	45
2,342	FFF	2,334	100
		2,302	2
1,761	F	1,754	35
1,565	F	1,563	25
		1,535	1
1,482	f	1,480	16
1,353	d	1,354	4
1,337	d	1,335	8
1,302	d	1,299	10
		1,293	2
1,168	d	1,167	8

TABLA X

% de los cationes en la disolución inicial	Fases cristalinas	% Cl^-	% Cd^{2+}	% Ni^{2+}	% OH^-	% H_2O	Fórmulas	% sus- tancia
100 Cd^{2+}	$\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$	21'30	68'13	--	10'57	--	$\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$	--
95 Cd^{2+} - 5 Ni^{2+}	$\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$	21'45	68'22	--	10'33	--	$\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$	--
90 Cd^{2+} - 10 Ni^{2+}	$\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$	21'32	68'37	--	10'31	--	$\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$	--
85 Cd^{2+} - 15 Ni^{2+}	$\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$	21'27	68'16	--	10'57	--	$\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$	--
80 Cd^{2+} - 20 Ni^{2+}	$\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$	21'15	68'30	--	10'55	--	$\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$	--
75 Cd^{2+} - 25 Ni^{2+}	$\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$ + fase b	--	--	--	--	--	--	--
70 Cd^{2+} - 30 Ni^{2+}	fase b	11'72	57'24	12'24	18'04	--	$\text{Cd}_{1,53}\text{Ni}_{0,72}(\text{OH})_{3,5}\text{Cl}$	--
65 Cd^{2+} - 35 Ni^{2+}	fase b	11'52	55'08	14'09	19'29	--	$\text{Cd}_{1,51}\text{Ni}_{0,74}(\text{OH})_{3,5}\text{Cl}$	--
60 Cd^{2+} - 40 Ni^{2+}	fase b	11'63	54'01	14'96	15'44	--	$\text{Cd}_{1,47}\text{Ni}_{0,78}(\text{OH})_{3,5}\text{Cl}$	--
55 Cd^{2+} - 45 Ni^{2+}	fase b + $\text{Ni}(\text{OH})_2$	--	--	--	--	--	--	--
50 Cd^{2+} - 50 Ni^{2+}	fase b + $\text{Ni}(\text{OH})_2$	--	--	--	--	--	--	--
45 Cd^{2+} - 55 Ni^{2+}	fase b + $\text{Ni}(\text{OH})_2$	--	--	--	--	--	--	--
40 Cd^{2+} - 60 Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	--	--	63'23	36'77	--	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	--
35 Cd^{2+} - 65 Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	--	--	63'14	36'86	--	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	--
30 Cd^{2+} - 70 Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	--	--	62'72	37'28	--	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	--
25 Cd^{2+} - 75 Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	--	--	63'24	36'76	--	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	--
100 Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	--	--	63'06	36'94	--	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	--

Serie 0'2 M. Precipitación con el 25% de NaOH y envejecimiento a 70°C.

PRECIPITACION CON EL 25 % DE Na OH Y ENVEJECIMIENTO A 70° C. (Tabla X).

Como se expuso en la sección III.5, con el fin de investigar la influencia de la temperatura en la estabilidad de los hidroxiclорuros dobles de cadmio y níquel, se realizó para esta serie un tratamiento idéntico al anterior, siendo la única variación introducida, la temperatura de envejecimiento, que en el presente estudio fué de 70° C.

A continuación se da cuenta de los resultados obtenidos para la serie preparada de esta forma:

a) Como se observa en la Tabla X, entre los términos 100 % Cd^{2+} y 80 % Cd^{2+} - 20 % Ni^{2+} , la difracción de Rayos-X, revela la existencia de una fase cristalina única, correspondiente al hidroxiclорuro I de cadmio. Los datos analíticos para estos compuestos indican, que todos ellos pueden expresarse mediante la fórmula: Cd OH Cl , no existiendo en ninguno de estos términos sustitución isomórfica de Cd^{2+} por Ni^{2+} .

b) Cuando la proporción de iones metálicos en la disolución de la sal neutra inicial es de 75 % Cd^{2+} - 25 % Ni^{2+} , el compuesto precipitado, resultó ser mezcla del hidroxiclорuro I de cadmio y de otra fase no identificada hasta el momento, en la bibliografía.

c) Los compuestos de color verde claro, obtenidos entre 70 % Cd^{2+} - 30 % Ni^{2+} y 60 % Cd^{2+} - 40 % Ni^{2+} , ambos inclusive muestran un roentgenodiagrama característico, que no corresponde a ninguno de los publicados en la bibliografía de los hidroxiclорuros simples de cadmio y níquel.

TABLA XI

Fase b

<u>d</u>	<u>I/I₀</u>
5,86	100
4,97	35
4,856	25
3,129	60
2,976	55
2,927	40
2,429	65
2,310	10
2,186	22
1,965	7
1,877	22
1,853	15
1,782	25
1,725	10
1,598	30
1,562	10
1,491	20
1,478	20
1,357	8

TABLA XII

Fase b		Fase b + Ni (OH) ₂		Ni(OH) ₂	
d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
5,86	100	5,80	100	4,605	100
4,97	35	4,94	50	2,707	45
4,856	25	4,82	45	2,334	100
3,129	60	4,610	85	2,302	2
2,976	55	3,126	75	1,754	35
2,927	40	2,969	60	1,563	25
2,429	65	2,703	60	1,535	1
2,310	10	2,425	75	1,480	46
2,186	22	2,331	95	1,354	4
1,965	7	2,182	45	1,325	8
1,877	22	1,961	40	1,299	10
1,853	15	1,849	45	1,293	2
1,782	25	1,778	50	1,167	8
1,725	10	1,561	50		
1,598	30	1,480	40		
1,562	10	1,477	35		
1,491	20				
1,478	20				
1,357	8				

Con el fin de conseguir una mayor precisión en la lectura de las líneas de difracción de estos compuestos, se obtuvieron los difractogramas correspondientes, que se exhiben en la figura 19, a partir de los cuales, se pudo deducir que correspondían a una fase nueva, quedando descartada la posibilidad de ser una mezcla de hidroxiclорuros sencillos de cadmio y níquel, ó de ambos, puestos que sus líneas son bien distintas, a las hidroxisales descritas anteriormente.

Esta nueva fase, correspondiente a un hidroxiclорuro doble de cadmio y níquel, de fórmula general $\text{ClCd}_{2,25-y}\text{Ni}_y(\text{OH})_{3,5}$, es por tanto una fase de composición variable, como indican los análisis químicos obtenidos de estas muestras, cuyos valores aparecen en la tabla X.

En la tabla XI, se dan las lecturas de las líneas de difracción de la nueva fase, así como las intensidades relativas de las mismas.

El estudio mediante microscopía electrónica de estos nuevos compuestos, muestra que se trata de sustancias bien cristalizadas, tal como se deduce de las líneas de difracción observadas en los difractogramas, apareciendo en forma de láminas bien conformadas, propias de las hidroxisales de cadmio con láminas simples, lo que está de acuerdo con el espaciado basal determinado de $5,78 \text{ \AA}$, como aparecen en la figura 20.

d) Los términos que van desde el 55 % Cd^{2+} - 45% Ni^{2+} hasta 45 % Cd^{2+} - 55 % Ni^{2+} , corresponden a mezclas de la nueva fase, $\text{Cl Cd}_{2,25-y}\text{Ni}_y(\text{OH})_{3,5}$, y $\text{Ni}(\text{OH})_2$, como se deduce de sus roentgenodiagramas, cuyas lecturas aparecen en la Tabla XII, resultando avalado este hecho por las observaciones al microscopio

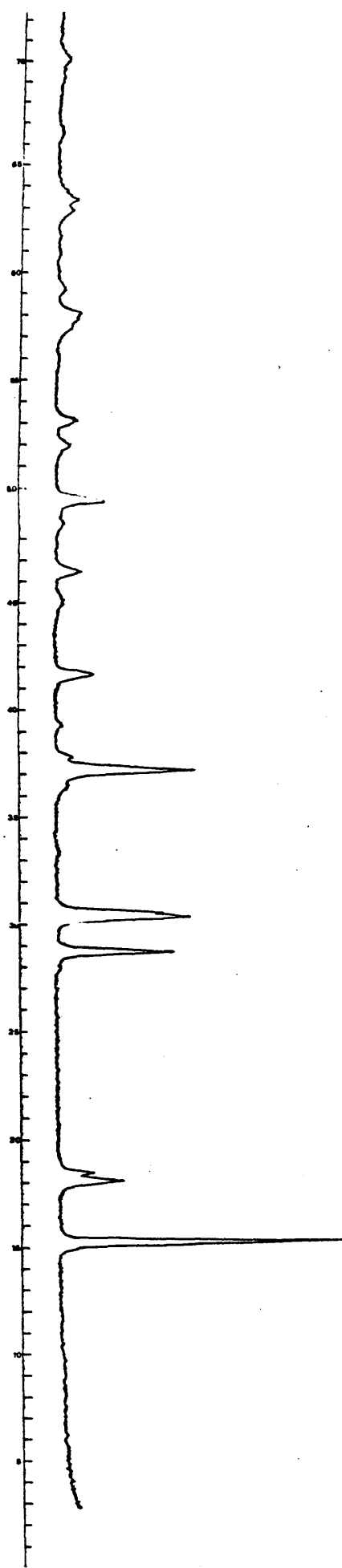


Fig. 20.- Diffractograma correspondiente a la " fase b".

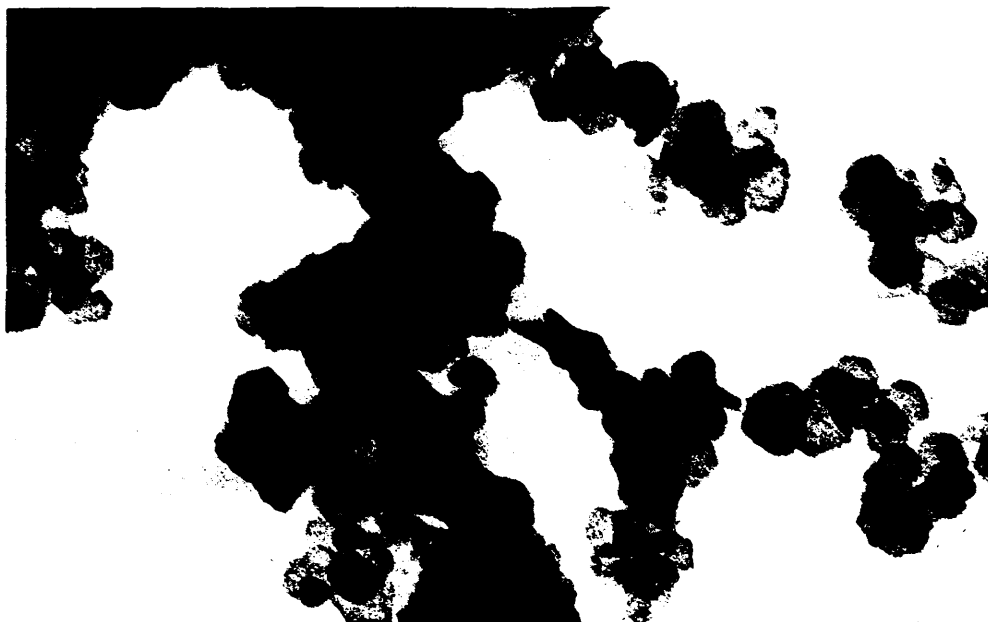


Fig. 18.- Hidróxido de níquel, $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Soluciones 0,2 M, 100 % Ni^{2+} , 25 % Na OH y envejecimiento a temperatura ambiente. 50.000 aumentos.



Fig. 20.- "Fase b". Soluciones 0,2 M, 65 % Cd^{2+} - 35 % Ni^{2+} , 25 % Na OH y envejecimiento a 70° C. 10.000 aumentos.

electrónico, cuya fotografía aparece en la figura 21.

e) A partir del término que corresponde a 40% Cd^{2+} - 60 % Ni^{2+} y hasta el 100 % Ni^{2+} , todos los compuestos precipitados fueron identificados como $\text{Ni}(\text{OH})_2$, según indican sus análisis roentgenográfico y químico.

TABLA I

% de los cationes en la disolución inicial	Fases cristalinas	% Cl^-	% Cd^{2+}	% Ni^{2+}	% OH^-	% H_2O	Fórmula	% sust fsc
100 Cd^{2+}	CdOHCl	21'13	68'35	--	10'52	--	CdOHCl	--
95 Cd^{2+} - 5 Ni^{2+}	$\text{CdOHCl} + \text{fase b}$	--	--	--	--	--	----	--
90 Cd^{2+} - 10 Ni^{2+}	$\text{CdOHCl} + \text{fase b}$	--	--	--	--	--	----	--
85 Cd^{2+} - 15 Ni^{2+}	$\text{CdOHCl} + \text{fase b}$	--	--	--	--	--	----	--
80 Cd^{2+} - 20 Ni^{2+}	$\text{CdOHCl} + \text{fase b}$	--	--	--	--	--	----	--
75 Cd^{2+} - 25 Ni^{2+}	$\text{CdOHCl} + \text{fase b}$	--	--	--	--	--	----	--
50 Cd^{2+} - 50 Ni^{2+}	$\text{CdOHCl} + \text{fase b}$	--	--	--	--	--	----	--
45 Cd^{2+} - 55 Ni^{2+}	$\text{CdOHCl} + \text{fase b}$	--	--	--	--	--	----	--
40 Cd^{2+} - 60 Ni^{2+}	$\text{CdOHCl} + \text{fase b}$	--	--	--	--	--	----	--
35 Cd^{2+} - 65 Ni^{2+}	$\text{CdOHCl} + \text{V de nfquel}$	--	--	--	--	--	----	--
30 Cd^{2+} - 70 Ni^{2+}	$\text{CdOHCl} + \text{V de nfquel}$	--	--	--	--	--	----	--
25 Cd^{2+} - 75 Ni^{2+}	$\text{CdOHCl} + \text{V de nfquel}$	--	--	--	--	--	----	--
20 Cd^{2+} - 80 Ni^{2+}	V de nfquel	7'15	11'75	35'24	20'53	25'33	$\text{Cd}_{0'49}\text{Ni}_{2'98}(\text{OH})_6\text{Cl}_6\text{H}_2\text{O}$	14
15 Cd^{2+} - 85 Ni^{2+}	V de nfquel	7'09	10'11	37'74	21'25	23'81	$\text{Cd}_{0'45}\text{Ni}_{3'09}(\text{OH})_6\text{Cl}_6\text{H}_2\text{O}$	12
10 Cd^{2+} - 90 Ni^{2+}	V de mfquel	7'54	8'06	40'45	21'49	22'75	$\text{Cd}_{0'33}\text{Ni}_{3'17}(\text{OH})_6\text{Cl}_5\text{H}_2\text{O}$	7
5 Cd^{2+} - 95 Ni^{2+}	V de nfquel	7'89	7'50	41'83	22'71	20'04	$\text{Cd}_{0'30}\text{Ni}_{3'20}(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}$	8
100 Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	--	--	61'72	38'28	--	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	--

Serie 0'2 M. Precipitación con el 50% de NaOH y envejecimiento a temperatura ambiente.

PRECIPITACION CON EL 50 % DE Na OH Y ENVEJECIMIENTO A TEMPERATURA AMBIENTE. (Tabla XIII).

a) La precipitación del término que contiene 100 % Cd^{2+} en la disolución metálica de partida, al que se le agrega 50 % en volumen de Na OH, da lugar al hidroxiclورو I de cadmio, según se deduce de su análisis roentgenográfico y químico.

b) Entre los términos obtenidos con 95 % Cd^{2+} - 5 % Ni^{2+} y 40 % Cd^{2+} - 60 % Ni^{2+} de las disoluciones de partida, los sólidos precipitados se identifican a partir de sus diagramas de Rayos-X, como una mezcla del hidroxiclورو I de cadmio y el nuevo hidroxiclورو doble de cadmio y níquel, al que se designa como "fase b", siendo las lecturas de los difractogramas obtenidos, los que se muestran en la tabla XIV.

Fué posible apreciar, por otra parte, la mezcla de los dos tipos de cristales característicos de estas fases, al ser estudiados al microscopio electrónico, cuya fotografía aparece en la figura 22.

c) Cuando las proporciones de los iones metálicos están comprendidos entre 35 % Cd^{2+} - 65 % Ni^{2+} y 25 % Cd^{2+} - 75 % Ni^{2+} , los compuestos obtenidos consisten en una mezcla del hidroxiclورو I de cadmio y del hidroxiclورو V de níquel.

d) Si la disolución de partida contiene 100 % Ni^{2+} el precipitado que se forma, origina un diagrama de Rayos X, idéntico al publicado en ASTM para el $\text{Ni}(\text{OH})_2$, confirmando los datos analíticos esta fórmula para el compuesto.



Fig. 21.- Mezcla de la "fase b" y de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Soluciones 0,2 M, 50 % Cd^{2+} - 50 % Ni^{2+} , 25 % Na OH y envejecido a temperatura ambiente. 15.000 aumentos.



Fig. 22.- Mezcla de hidroxiclорuro I de cadmio y de la "fase b", soluciones 0,2 M, 30 % Cd^{2+} - 70 % Ni^{2+} , 50 % Na OH y envejecido a temperatura ambiente. 15.000 aumentos.

TABLA XIV

<u>Cd OH Cl</u>		<u>Cd OH Cl + Fase b</u>		<u>Fase b</u>	
<u>d</u>	<u>I/I_o</u>	<u>d</u>	<u>I/I_o</u>	<u>d</u>	<u>I/I_o</u>
5,11	95	5,82	100	5,86	100
3,175	20	5,11	35	4,97	35
3,033	100	4,97	25	4,856	25
2,699	20	4,847	60	3,129	60
2,559	10	3,126	55	2,976	55
2,325	80	3,029	40	2,927	40
1,992	8	2,931	65	2,429	65
1,834	25	2,697	10	2,310	10
1,726	16	2,556	22	2,186	22
1,720	10	2,425	7	1,965	7
1,706	4	2,308	22	1,877	22
1,588	2	2,324	7	1,853	15
1,569	8	2,182	22	1,782	25
1,517	2	1,961	15	1,725	10
1,503	6	1,875	25	1,598	30
1,491	8	1,833	10	1,562	10
1,440	10	1,779	30	1,491	20
1,349	2	1,722	10	1,478	20
1,328	2	1,600	20	1,357	8
1,254	2	1,566	20		
1,248	4	1,490	8		
1,200	2	1,438			
1,192	4				
1,168	2				
1,162	2				

T A B L A XV

% de los cationes en la disolución inicial	Fases cristalinas	% Cl^-	% Cd^{2+}	% Ni^{2+}	% OH^-	% H_2O	F ó r m u l a	% susti isc
100 Cd^{2+}	CdOHCl	21'40	68'07	--	10'53	--	CdOHCl	--
95 Cd^{2+} - 5 Ni^{2+}	CdOHCl + fase b	--	--	--	--	--	--	--
90 Cd^{2+} - 10 Ni^{2+}	CdOHCl + fase b	--	--	--	--	--	--	--
85 Cd^{2+} - 15 Ni^{2+}	CdOHCl + fase b	--	--	--	--	--	--	--
80 Cd^{2+} - 20 Ni^{2+}	fase b	10'91	62'98	7'77	18'32	--	$\text{Cd}_{1'82}\text{Ni}_{0'43}(\text{OH})_{3'5}\text{Cl}$	--
75 Cd^{2+} - 25 Ni^{2+}	fase b	11'20	62'50	8'15	18'38	--	$\text{Cd}_{1'80}\text{Ni}_{0'45}(\text{OH})_{3'5}\text{Cl}$	--
70 Cd^{2+} - 30 Ni^{2+}	fase b	10'98	62'01	8'55	18'44	--	$\text{Cd}_{1'78}\text{Ni}_{0'47}(\text{OH})_{3'5}\text{Cl}$	--
65 Cd^{2+} - 35 Ni^{2+}	fase b	11'05	61'33	9'15	18'55	--	$\text{Cd}_{1'75}\text{Ni}_{0'50}(\text{OH})_{3'5}\text{Cl}$	--
60 Cd^{2+} - 40 Ni^{2+}	fase b	11'15	59'77	10'34	18'72	--	$\text{Cd}_{1'69}\text{Ni}_{0'56}(\text{OH})_{3'5}\text{Cl}$	--
55 Cd^{2+} - 45 Ni^{2+}	CdOHCl + fase b	--	--	--	--	--	--	--
50 Cd^{2+} - 50 Ni^{2+}	CdOHCl + fase b	--	--	--	--	--	--	--
45 Cd^{2+} - 55 Ni^{2+}	CdOHCl + fase b	--	--	--	--	--	--	--
40 Cd^{2+} - 60 Ni^{2+}	CdOHCl + fase b	--	--	--	--	--	--	--
35 Cd^{2+} - 65 Ni^{2+}	CdOHCl + fase b	--	--	--	--	--	--	--
30 Cd^{2+} - 70 Ni^{2+}	CdOHCl + fase b	--	--	--	--	--	--	--
25 Cd^{2+} - 75 Ni^{2+}	CdOHCl + $\text{Ni}(\text{OH})_2$	--	--	--	--	--	--	--
20 Cd^{2+} - 80 Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	--	--	62'94	37'06	--	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	--
15 Cd^{2+} - 85 Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	--	--	63'04	36'96	--	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	--
10 Cd^{2+} - 90 Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	--	--	62'12	37'88	--	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	--
5 Cd^{2+} - 95 Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	--	--	62'98	37'02	--	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	--
100 Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	--	--	62'72	37'28	--	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	--

Serie 0'2 M. Precipitación con el 50% de NaOH y envejecimiento a 70°C.

PRECIPITACION CON EL 50 % de Na OH Y ENVEJECIMIENTO A 70° C. (Tabla XV).

La serie obtenida en estas condiciones, conduce a los siguientes resultados:

a) El primer término de la serie, precipitado a partir del 100 % Cd^{2+} de la disolución inicial, resultó ser el hidroxiclорuro I de cadmio, que confirman además los datos analíticos.

b) Entre 95 % Cd^{2+} - 5 % Ni^{2+} y 85 % Cd^{2+} - 15 % Ni^{2+} , los sólidos que se originan muestran unos difractogramas que presentan líneas del hidroxiclорuro I de cadmio y del nuevo hidroxiclорuro de cadmio y níquel, "fase b", correspondiendo estos términos a fases mezcladas de ambas hidroxisales.

c) Cuando las proporciones de los iones metálicos en las disoluciones de partida están comprendidas entre 80 % Cd^{2+} - 20 % Ni^{2+} y 60 % Cd^{2+} - 40 % Ni^{2+} , los compuestos que se producen, dan lugar a diagramas de difracción cuyas líneas corresponden a la "fase b", siendo por tanto estos compuestos una serie continua de hidroxiclорuros dobles de cadmio y níquel en los que varía la composición de cada término, aumentando la proporción de níquel en los sólidos a medida que las disoluciones metálicas iniciales se enriquecen en este metal.

Los datos de los análisis químicos, así como las fórmulas determinadas para estos compuestos, aparecen en la tabla XV.

d) Para los términos que van desde 55 % Cd^{2+} - 45 % Ni^{2+} hasta 25 % Cd^{2+} - 75 % Ni^{2+} los roentgenodiagramas revelan que todos estos sólidos están constituidos por mezclas de fases, siendo éstas las que se indican en la tabla XV.

e) Si las disoluciones metálicas tienen una proporción de los iones desde 20 % Cd^{2+} - 80 % Ni^{2+} hasta 100 % Ni^{2+} , la única fase encontrada es la del $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

T A B L A XVI

% de los cationes en la disolución inicial	Fases cristalinas	% Cl^-	% Cd^{2+}	% Ni^{2+}	% OH^-	% H_2O	F ó r m u l a	% sust. iso
100 Cd^{2+}	$\alpha\text{-Cd}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	11'07	70'34	--	18'59	--	$\text{Cd}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	--
95 Cd^{2+} - 5 Ni^{2+}	$\alpha\text{-Cd}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ + fase b	--	--	--	--	--	----	--
90 Cd^{2+} - 10 Ni^{2+}	$\alpha\text{-Cd}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ + fase b	--	--	--	--	--	----	--
85 Cd^{2+} - 15 Ni^{2+}	$\alpha\text{-Cd}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ + fase b	--	--	--	--	--	----	--
80 Cd^{2+} - 20 Ni^{2+}	fase b	10'97	60'37	8'72	19'94	--	$\text{Cd}_{1'73}\text{Ni}_{0'48}(\text{OH})_{3'5}\text{Cl}$	--
75 Cd^{2+} - 25 Ni^{2+}	fase b	11'15	59'65	10'29	19'70	--	$\text{Cd}_{1'71}\text{Ni}_{0'54}(\text{OH})_{3'5}\text{Cl}$	--
70 Cd^{2+} - 30 Ni^{2+}	fase b	11'32	57'40	12'19	19'01	--	$\text{Cd}_{1'60}\text{Ni}_{0'65}(\text{OH})_{3'5}\text{Cl}$	--
65 Cd^{2+} - 35 Ni^{2+}	fase b	11'38	56'68	12'82	19'11	--	$\text{Cd}_{1'57}\text{Ni}_{0'68}(\text{OH})_{3'5}\text{Cl}$	--
60 Cd^{2+} - 40 Ni^{2+}	fase b	11'44	55'88	13'45	19'21	--	$\text{Cd}_{1'54}\text{Ni}_{0'71}(\text{OH})_{3'5}\text{Cl}$	--
55 Cd^{2+} - 45 Ni^{2+}	fase b	11'50	55'08	14'09	19'31	--	$\text{Cd}_{1'51}\text{Ni}_{0'74}(\text{OH})_{3'5}\text{Cl}$	--
50 Cd^{2+} - 50 Ni^{2+}	CdOHCl + fase b	--	--	--	--	--	----	--
25 Cd^{2+} - 75 Ni^{2+}	V de nfquel + fase b	--	--	--	--	--	----	--
20 Cd^{2+} - 80 Ni^{2+}	V de nfquel + fase b	--	--	--	--	--	----	--
15 Cd^{2+} - 85 Ni^{2+}	V de nfquel	7'80	5'80	46'11	22'90	17'39	$\text{Cd}_{0'23}\text{Ni}_{3'27}(\text{OH})_{6'1}\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	6
10 Cd^{2+} - 90 Ni^{2+}	V de nfquel	8'32	5'28	48'51	23'95	13'94	$\text{Cd}_{0'20}\text{Ni}_{3'30}(\text{OH})_{6'1}\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5
5 Cd^{2+} - 95 Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	--	--	62'82	37'18	--	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	--
100 Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	--	--	63'13	36'87	--	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	--

Serie 0'2 M. Precipitación con el 75% de NaOH y envejecimiento a temperatura ambiente.

PRECIPITACION CON EL 75 % DE Na OH Y ENVEJECIMIENTO A TEMPERATURA AMBIENTE. (Tabla XVI).

a) El término que aparece cuando la disolución metálica de partida contiene el 100 % Cd^{2+} , presenta unas líneas de difracción de Rayos-X, análogas a las del compuesto $\alpha\text{-Cd}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, hallado por M. Walter-Levy (31), cuando se hidrolizan disoluciones de cloruro de cadmio con óxido de cadmio.

En la tabla XVII se comparan las líneas de difracción encontradas para este compuesto y las publicadas para esta fase α del hidroxiclорuro 3:1 de cadmio.

Asímismo, la figura 23, muestra los cristales que se observan al microscopio electrónico para la fase α , con estructura en láminas sencillas.

Los análisis químicos efectuados para estas muestras, tabla XVI, confirman de igual manera la fórmula $\text{CdCl}_2 \cdot 3\text{Cd}(\text{OH})_2$ para esta hidroxisal.

b) Los sólidos obtenidos a partir de disoluciones en las que la proporción de los metales va desde 95 % Cd^{2+} -5 % Ni^{2+} a 85 % Cd^{2+} -15 % Ni^{2+} , muestran diagramas de Rayos-X, en los que se identifican líneas de $\alpha\text{-Cd}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ y "fase b", cuyas lecturas están referidas en la tabla XVIII.

De otro lado, el microscopio electrónico ha permitido detectar la coexistencia de ambos tipos de cristales.

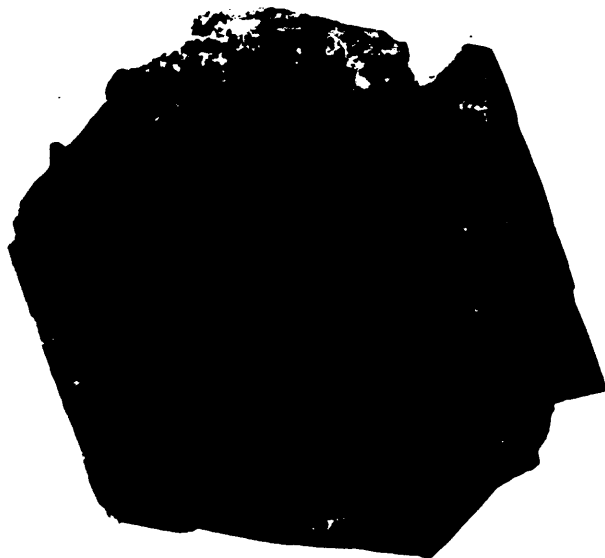


Fig. 23.- Fase α - $\text{Cd}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Soluciones 0,2 M, 100 % Cd^{2+} , 75 % Na OH y envejecido a temperatura ambiente. 5.000 aumentos.

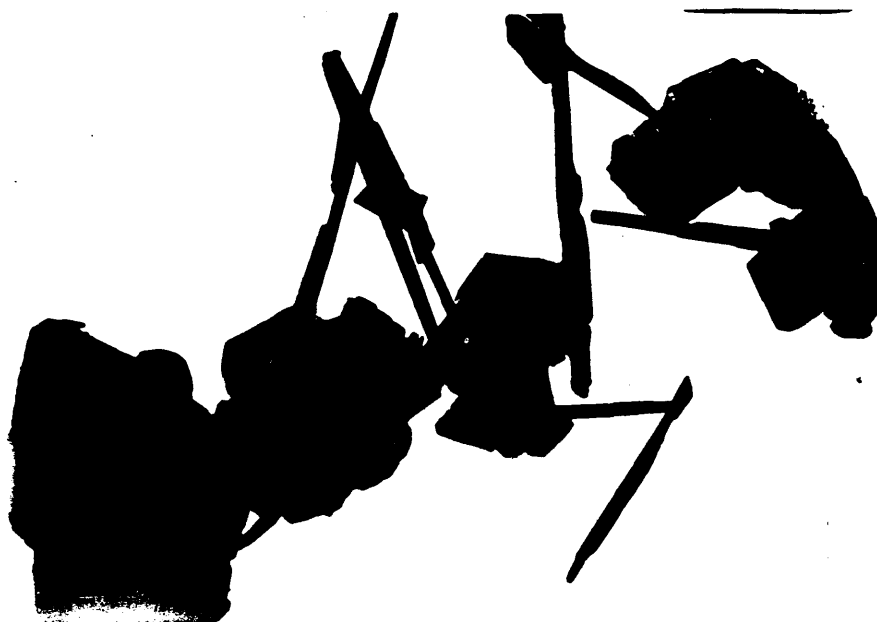
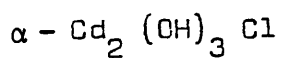
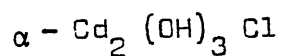


Fig. 24.- Mezcla de la fase α - $\text{Cd}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ y I de Cadmio, "b". Soluciones 0,2 M, 85 % Cd^{2+} - 15 % Ni^{2+} , 75 % Na OH y envejecido a temperatura de 70° C. 6.000 aumentos.



Experimental

<u>d</u>	<u>I/I₀</u>
5,02	100
3,959	24
3,103	90
2,988	50
2,890	50
2,805	40
2,719	35
2,640	20
2,507	25
2,333	20
2,259	20
2,193	15
2,157	15
2,045	35
1,980	25
1,893	15
1,860	15
1,843	15
1,790	30
1,770	20
1,667	15
1,655	15
1,648	15
1,635	10
1,613	10
1,553	10
1,536	20
1,495	15



datos de M. Walter-Levy

<u>d</u>	<u>I/I₀</u>
5,59	5
5,03	100
3,963	10
3,105	90
2,993	90
2,892	100
2,808	20
2,795	2
2,723	5
2,640	25
2,509	10
2,335	25
2,242	2
2,194	10
2,159	15
2,046	65
1,981	15
1,895	5
1,863	10
1,845	5
1,791	35
1,776	2
1,770	30
1,749	2
1,729	2
1,669	15
1,655	10
1,649	10
1,636	15
1,615	2
1,553	2
1,537	25
1,496	10

TABLA XVIII

$\alpha\text{-Cd}_2(\text{OH})_3 \text{ Cl}$		$\alpha\text{-Cd}_2(\text{OH})_3 \text{ Cl} + \text{fase b}$		Fase b	
d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
5,59	5	5,78	100	5,86	100
5,03	100	5,02	15	4,97	35
3,963	10	3,118	25	4,856	25
3,105	90	3,095	15	3,129	60
2,993	90	3,003	45	2,976	55
2,892	100	2,968	30	2,927	40
2,808	20	2,890	15	2,429	65
2,795	2	2,817	15	2,310	10
2,723	5	2,651	10	2,186	22
2,640	25	2,498	10	1,965	7
2,509	10	2,419	50	1,877	22
2,335	25	2,331	10	1,853	15
2,242	2	2,190	15	1,782	25
2,194	10	2,168	10	1,725	10
2,159	5	2,043	10	1,598	30
2,046	65	1,963	7	1,562	10
1,981	15	1,860	15	1,491	20
1,895	5	1,752	10	1,478	20
1,863	10	1,666	10	1,357	8
1,845	5	1,634	10		
1,791	35	1,589	7		
1,776	2	1,551	10		
1,770	30	1,535	10		
1,749	2	1,476	10		
1,729	2				
1,669	15				
1,655	10				
1,649	10				
1,636	15				
1,615	2				
1,553	2				
1,537	25				
1,496	10				

c) Si las disoluciones de partida contienen desde 80 % Cd^{2+} - 20 % Ni^{2+} hasta 55 % Cd^{2+} - 45 % Ni^{2+} , se origina una serie continua de compuestos con diagrama característico de la "fase b", siendo las fórmulas de estos compuestos las que se muestran en la tabla XVI.

d) En el rango de concentraciones de iones que va desde 50 % Cd^{2+} - 50 % Ni^{2+} hasta 20 % Cd^{2+} - 80 % Ni^{2+} , los sólidos formados resultaron ser mezcla de distintos hidroxiclорuros, mostrándose en la tabla XVI, las fases presentes en cada uno de ellos.

e) Cuando las disoluciones metálicas poseen una proporción de los metales de 15 % Cd^{2+} - 85 % Ni^{2+} y 10 % Cd^{2+} - 90 % Ni^{2+} , se originan hidroxiclорuros dobles de cadmio y níquel, del tipo de hidroxiclорuro V de níquel, tal como se deduce de sus datos roentgenográficos.

Estos compuestos en los que se ha producido sustitución isomórfica de Ni^{2+} por Cd^{2+} , poseen un contenido variable de agua, como ocurre en muchos de los hidroxiclорuros de níquel, apareciendo en la tabla los datos analíticos y las fórmulas asignadas a estas hidroxisales dobles.

f) Por último, si la disolución de partida corresponde a 5 % Cd^{2+} - 95 % Ni^{2+} y 100 % Ni^{2+} , la fase aislada fué la del hidróxido de níquel.

TABLA XIX

% de los cationes en la disolución inicial	Fases cristalinas	% Cl ⁻	% Cd ²⁺	% Ni ²⁺	% OH ⁻	% H ₂ O	Fórmulas	% su i
100 Cd ²⁺	α-Cd ₂ (OH) ₃ Cl	11'07	70'34	--	18'59	--	Cd ₂ (OH) ₃ Cl	
95 Cd ²⁺ - 5 Ni ²⁺	α-Cd ₂ (OH) ₃ Cl	10'97	70'24	--	18'79	--	Cd ₂ (OH) ₃ Cl	
90 Cd ²⁺ - 10 Ni ²⁺	fase b	10'35	70'56	1'71	17'37	--	Cd ₂ ' ₁₅ Ni ₀ ' ₁₀ (OH) ₃ ' ₅ Cl	
85 Cd ²⁺ - 15 Ni ²⁺	fase b	10'79	64'66	6'43	18'11	--	Cd ₁ ' ₈₉ Ni ₀ ' ₃₆ (OH) ₃ ' ₅ Cl	
80 Cd ²⁺ - 20 Ni ²⁺	fase b	10'90	63'15	7'69	18'31	--	Cd ₁ ' ₈₃ Ni ₀ ' ₄₂ (OH) ₃ ' ₅ Cl	
75 Cd ²⁺ - 25 Ni ²⁺	fase b	11'20	61'32	8'64	18'47	--	Cd ₁ ' ₈₁ Ni ₀ ' ₄₄ (OH) ₃ ' ₅ Cl	
70 Cd ²⁺ - 30 Ni ²⁺	fase b	12'83	59'87	8'92	18'74	--	Cd ₁ ' ₇₉ Ni ₀ ' ₄₆ (OH) ₃ ' ₅ Cl	
65 Cd ²⁺ - 35 Ni ²⁺	CdOHC1 + fase b	--	--	--	--	--	-----	
60 Cd ²⁺ - 40 Ni ²⁺	CdOHC1 + fase b	--	--	--	--	--	-----	
55 Cd ²⁺ - 45 Ni ²⁺	CdOHC1 + fase b	--	--	--	--	--	-----	
50 Cd ²⁺ - 50 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	-----	
25 Cd ²⁺ - 75 Ni ²⁺	fase b + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	-----	
20 Cd ²⁺ - 80 Ni ²⁺	fase b + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	-----	
15 Cd ²⁺ - 85 Ni ²⁺	V de nfquel + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	-----	
10 Cd ²⁺ - 90 Ni ²⁺	V de nfquel + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	-----	
5 Cd ²⁺ - 95 Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	--	--	61'34	34'00	--	Ni(OH) ₂	
100 Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	--	--	62'16	37'74	--	Ni(OH) ₂	

Serie 0'2 M. Precipitación con el 75% de NaOH y envejecimiento a 70°C.

PRECIPITACION CON EL 75 % DE Na OH Y ENVEJECIMIENTO A 70° C. (Tabla XIX).

a) Los términos obtenidos con 100 % Cd^{2+} y 95% Cd^{2+} - 5 % Ni^{2+} , resultaron ser el hidroxiclорuro de cadmio $\alpha\text{-Cd}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, que ya aparecía en el tratamiento a temperatura ambiente.

b) Cuando los compuestos se obtienen de disoluciones en las que la proporción de cationes va desde 90 % Cd^{2+} - 10 % Ni^{2+} hasta 70 % Cd^{2+} - 30 % Ni^{2+} se identificó la "fase b", cuyas fórmulas están reflejadas en la tabla XIX.

c) Para disoluciones metálicas que contienen desde 65 % Cd^{2+} - 35 % Ni^{2+} hasta 10 % Cd^{2+} - 90 % Ni^{2+} , aparecen sólidos que son siempre mezcla de fases cristalinas, indicadas en la tabla XIX.

d) En los dos últimos términos de la serie 5 % Cd^{2+} - 95 % Ni^{2+} y 100 % Ni^{2+} , se identificó como fase única el $\text{Ni}(\text{OH})_2$.



Fig. 25.- Mezcla de hidroxiclорuro V de níquel y de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Soluciones 0,5 M, 5 % Cd^{2+} - 95 % Ni^{2+} , 25 % Na OH y envejecido a temperatura ambiente. 8.000 aumentos.



Fig. 26.- Mezcla de hidroxiclорuro I de cadmio y de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Soluciones 0,5 M, 50 % Cd^{2+} - 50 % Ni^{2+} , 25 % Na OH y envejecido a 70° C. 12.500 aumentos.

DISCUSION

Mediante hidrólisis parcial de disoluciones de cloruros neutros de concentración 0,2 M, en las que están presentes los iones Cd^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} ó Ni^{2+} , precipitan diversos hidroxicloruros simples y dobles de estos dos metales como se muestran en las Tablas V a la XIX.

A la vista de los resultados obtenidos, se puede comentar:

A) Cuando la adicción de Na OH es del 25 % del volumen de la disolución inicial y el envejecimiento de los productos tiene lugar a temperatura ambiente, se encuentra que la fase del hidroxicloruro I de cadmio resulta ser estable en el amplio margen de proporciones de los iones metálicos que va desde 100% Cd^{2+} hasta 30 % Cd^{2+} - 70 % Ni^{2+} .

Los análisis químicos de estos sólidos revelan que desde el 100 % Cd^{2+} hasta el 65 % Cd^{2+} - 35 % Ni^{2+} , los compuestos obtenidos corresponden a la hidroxisal sencilla de fórmula Cd OH Cl , mientras que entre los términos 60 % Cd^{2+} - 40 % Ni^{2+} y 30 % Cd^{2+} - 70 % Ni^{2+} , se produce sustitución isomórfica de Cd^{2+} por Ni^{2+} , dando lugar a hidroxicloruros dobles de fórmulas $\text{Cd}_x \text{Ni}_{1-x} \text{OH Cl}$, en los que x varía entre 0,85 y 0,47.

Para la misma cantidad de Na OH añadida, pero con envejecimiento a 70° C, esta fase del hidroxicloruro I de cadmio es estable únicamente entre 100 % Cd^{2+} y 85 % Cd^{2+} - 15% Ni^{2+} , siendo la fórmula de todos estos compuestos Cd OH Cl .

Si la precipitación se lleva a cabo con 50 % de

Na OH, se encuentra que el Cd OH Cl sólo aparece en el término 100 % Cd^{2+} , tanto si el envejecimiento transcurre a temperatura ambiente como a 70° C, no observándose su formación si se agrega el 75 % de Na OH en ninguna de las dos temperaturas empleadas.

La formación del hidroxiclорuro I de cadmio, resulta estar favorecida en los medios menos hidrolizados, puesto que su estabilidad disminuye por una parte cuando se aumenta la temperatura de envejecimiento, y por otra, a medida que se añade mayor cantidad de álcali.

B) Se ha identificado el hidroxiclорuro simple de cadmio, de fórmula $\alpha\text{-Cd}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, que ya había sido obtenido mediante otro procedimiento de síntesis (31).

Esta hidroxisal $3\text{Cd}(\text{OH})_2\text{CdCl}_2$, precipita únicamente cuando las disoluciones de partida contienen 100 % Cd^{2+} ó 95 % Cd^{2+} - 5 % Ni^{2+} y la adicción de Na OH es del 75 %, de acuerdo con la mayor basicidad de este compuesto, siendo observado tanto en el tratamiento a temperatura ambiente como a 70° C.

C) Ha sido determinada una nueva fase cristalina, con un diagrama de Rayos-X característico, no descrito en la bibliografía.

Esta nueva fase, denominada "fase b", corresponde a un hidroxiclорuro doble de cadmio y níquel, de composición variable y fórmula general $\text{Cd}_y\text{Ni}_{2,25-y}(\text{OH})_{3,5}\text{Cl}$, según han puesto de manifiesto los análisis químicos, pudiendo variar las proporciones de Cd^{2+} y Ni^{2+} dentro de ciertos límites.

La formación de esta fase nueva se observó por pri

mera vez, cuando se precipita con 25 % de Na OH y el envejecimiento se realiza a 70° C, entre los términos 70 % Cd^{2+} - 30 % Ni^{2+} y 60 % Cd^{2+} - 40 % Ni^{2+} , estando η comprendido entre 1,53 y 1,47, respectivamente.

Si la cantidad de Na OH añadida es del 50 %, la "fase b", se identificó para los términos que van desde 80 % Cd^{2+} - 20 % Ni^{2+} hasta 60 % Cd^{2+} - 40 % Ni^{2+} , con envejecimiento a 70° C, siendo los límites extremos de η 1,82-1,69.

Mediante adicción de 75 % Na OH, los compuestos de esta fase, se identificaron en los dos diferentes tratamientos realizados.

A temperatura ambiente, la "fase b" resulta ser estable entre 80 % Cd^{2+} - 20 % Ni^{2+} y 55 % Cd^{2+} - 45 % Ni^{2+} , adquiriendo η unos valores que oscilan entre 1,73 - 1,51, mientras que a 70° C, aparece desde 90 % Cd^{2+} - 10 % Ni^{2+} hasta 70 % Cd^{2+} - 30 % Ni^{2+} , en los que η varía entre 2,15 - 1,79, para dichos términos inicial y final.

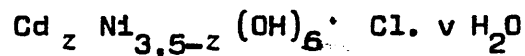
La obtención de estos hidroxicloruros dobles se favorece entonces, a medida que progresa la hidrólisis, apareciendo a temperatura ambiente, sólo cuando la adicción de Na OH alcanza el 75 %, mientras que a 70° C se encuentra siempre.

Se observa, además, que la proporción de los iones metálicos en las disoluciones iniciales, parece influir en la formación de estos compuestos, dado que únicamente se han determinado para proporciones de los iones entre 90 % Cd^{2+} - 10 % Ni^{2+} y 55 % Cd^{2+} - 45 % Ni^{2+}

D) En los términos que poseen mayor proporción del ión Ni^{2+} , en los cuales el envejecimiento transcurre a temperatura ambiente, se ha encontrado la fase del hidroxiclорuro V de níquel.

Los límites de estabilidad de esta fase resultan ser los mismos cuando la adicción de Na OH es del 25 % y 50 %, apareciendo en estas condiciones entre 20 % Cd^{2+} - 80 % Ni^{2+} y 5 % Cd^{2+} - 95 % Ni^{2+} .

Los resultados de los análisis de estos términos ponen de manifiesto la existencia de sustitución isomórfica de Ni^{2+} por Cd^{2+} , siendo por tanto estos compuestos hidroxiclорuros dobles de cadmio y níquel, pudiendo representarse su composición mediante:



Los datos analíticos muestran asimismo, que en ambas series la proporción de iones sustituidos es del mismo orden, estando z comprendido entre 0,50 - 0,30, cuando la adicción de Na OH es del 25 % y del 50 %.

Para la serie obtenida cuando se agrega 75 % de NaOH se observa una disminución de la estabilidad de esta fase que aparece únicamente en los términos 15 % Cd^{2+} - 85 % Ni^{2+} y 10 % Cd^{2+} - 90 % Ni^{2+} , en los que por otra parte, se determina una menor proporción de sustitución isomórfica, tomando z unos valores numéricos de 0,23 y 0,20, respectivamente.

Cuando el envejecimiento de estos mismos términos se produce a 70° C, se llega siempre a la formación del $\text{Ni}(\text{OH})_2$, que se estabiliza con la elevación de la temperatura ó cuando las disoluciones de partida no contienen ión Cd^{2+} , incluso para el tratamiento a temperatura ambiente.

T A R L A X X

% de los cationes en la disolución inicial	Fases cristalinas	% Cl ⁻	% Cd ²⁺	% Ni ²⁺	% OH ⁻	% H ₂ O	F ó r m u l a s	% s u i
100 Cd ²⁺	CdOHC1	21'49	68'18	--	10'32	--	CdOHC1	
75 Cd ²⁺ - 50 Ni ²⁺	CdOHC1	21'49	68'18	--	10'32	--	CdOHC1	
50 Cd ²⁺ - 50 Ni ²⁺	CdOHC1	23'84	52'91	11'80	11'43	--	Cd _{0'70} Ni _{0'30} OHC1	3
45 Cd ²⁺ - 55 Ni ²⁺	CdOHC1	24'19	51'39	12'81	11'60	--	Cd _{0'67} Ni _{0'33} OHC1	3
40 Cd ²⁺ - 60 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	-----	
35 Cd ²⁺ - 65 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	-----	
30 Cd ²⁺ - 70 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	-----	
25 Cd ²⁺ - 75 Ni ²⁺	V de nfquel	8'57	8'42	45'28	24'67	13'06	Cd _{0'31} Ni _{3'19} (OH) ₆ Cl.3H ₂ O	
20 Cd ²⁺ - 80 Ni ²⁺	V de nfquel	8'98	8'54	47'15	25'82	9'11	Cd _{0'30} Ni _{3'20} (OH) ₆ Cl.2H ₂ O	
15 Cd ²⁺ - 85 Ni ²⁺	V de nfquel	8'60	7'62	45'89	24'70	13'11	Cd _{0'28} Ni _{3'22} (OH) ₆ Cl.3H ₂ O	
10 Cd ²⁺ - 90 Ni ²⁺	V de nfquel	8'83	7'00	47'53	25'41	11'21	Cd _{0'25} Ni _{3'25} (OH) ₆ Cl.2'5H ₂ O	
5 Cd ²⁺ - 95 Ni ²⁺	V de nfquel + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	-----	
100 Ni ²⁺	V de nfquel + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	-----	

Serie 0'5 M. Precipitación con el 25% de NaOH y envejecimiento a temperatura ambiente.

PRECIPITACION CON 25 % DE Na OH Y ENVEJECIMIENTO A TEMPERATURA AMBIENTE (Tabla XX).

a) Desde el término $100\% \text{Cd}^{2+}$ y hasta $45\% \text{Cd}^{2+}$ - $55\% \text{Ni}^{2+}$, se identifica una fase cristalina única correspondiente al hidroxiclорuro I de cadmio.

Los resultados de los análisis químicos para estos compuestos, muestran que entre los términos $100\% \text{Cd}^{2+}$ y $75\% \text{Cd}^{2+}$ - $25\% \text{Ni}^{2+}$, se forma la hidroxisal sencilla Cd OH Cl , mientras que en los términos $50\% \text{Cd}^{2+}$ - $50\% \text{Ni}^{2+}$ y $45\% \text{Cd}^{2+}$ - $55\% \text{Ni}^{2+}$ se produce sustitución isomórfica de Cd^{2+} por Ni^{2+} , llegando a alcanzar ésta un 33 por ciento, siendo las fórmulas determinadas para estos hidroxiclорuros dobles de cadmio y níquel las que aparecen en la tabla XX.

b) Entre $40\% \text{Cd}^{2+}$ - $60\% \text{Ni}^{2+}$ y $30\% \text{Cd}^{2+}$ - $70\% \text{Ni}^{2+}$, se puso de manifiesto mediante difracción de Rayos-X y microscopia electrónica, la existencia de mezclas del hidroxiclорuro I de cadmio y del hidroxiclорuro V de níquel.

c) Cuando las disoluciones metálicas de partida, poseen unas proporciones de los iones metálicos que van desde $25\% \text{Cd}^{2+}$ - $75\% \text{Ni}^{2+}$ hasta $100\% \text{Ni}^{2+}$, se obtienen sólidos cuyos roentgenodiagramas revelan que todos ellos cristalizan en la red del hidroxiclорuro V de níquel.

Por otra parte, los datos analíticos, ponen de manifiesto que en estos compuestos tiene lugar sustitución isomórfica de Ni^{2+} por Cd^{2+} , manteniéndose ésta dentro de unos límites

muy estrechos que oscilan entre 8,85 y 7,14 por ciento.

d) Por último, los términos 5 % Cd^{2+} - 95 % Ni^{2+} y 100 % Ni^{2+} consisten en mezcla del hidroxiclорuro V de níquel y $\text{Ni}(\text{OH})_2$, como se deduce de sus roentgenodiagramas, cuyas lecturas están indicadas en la Tabla XXI, así como del estudio mediante microscopía electrónica, que permite diferenciar los dos diferentes tipos de cristales, que aparecen en la figura 25.

TABLA XXI

Hidroxiclоруро V
de níquel

d	I/I ₀
8,11	FFF
4,03	
2,64	FFF
2,35	
2,01	
1,53	FFF
1,44	
1,32	

Hidroxiclоруро V
de níquel + Ni(OH)₂

d	I/I ₀
8,12	F
4,60	F
4,04	d
2,71	d
2,64	F
2,34	dd
1,75	F
1,56	F
1,54	F
1,48	d

Ni (OH)₂

d	I/I ₀
4,605	100
2,707	45
2,334	100
2,302	2
1,754	35
1,563	25
1,535	1
1,480	16
1,354	4
1,335	8
1,299	10
1,293	2
1,167	8

T A B L A XXII

% de los cationes en la disolución inicial	Fases cristalinas	% Cl ⁻	% Cd ²⁺	% Ni ²⁺	% OH ⁻	% H ₂ O	F ó r m u l a s	% sus- tis
100 Cd ²⁺	CdOHC1	21'49	68'18	--	10'32	--	CdOHC1	
75 Cd ²⁺ - 25 Ni ²⁺	CdOHC1	21'49	68'18	--	10'32	--	CdOHC1	
70 Cd ²⁺ - 30 Ni ²⁺	CdOHC1 + fase b	--	--	--	--	--	----	
65 Cd ²⁺ - 35 Ni ²⁺	fase b	11'46	55'61	13'68	19'25	--	Cd _{1'53} Ni _{0'72} (OH) _{3'5} Cl	
60 Cd ²⁺ - 40 Ni ²⁺	fase b	11'52	54'81	14'32	19'35	--	Cd _{1'50} Ni _{0'75} (OH) _{3'5} Cl	
55 Cd ²⁺ - 45 Ni ²⁺	CdOHC1 + fase b	--	--	--	--	--	----	
50 Cd ²⁺ - 50 Ni ²⁺	CdOHC1 + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	----	
45 Cd ²⁺ - 55 Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	--	--	63'19	36'81	--	Ni(OH) ₂	
40 Cd ²⁺ - 60 Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	--	--	63'23	36'77	--	Ni(OH) ₂	
35 Cd ²⁺ - 65 Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	--	--	63'30	36'70	--	Ni(OH) ₂	
30 Cd ²⁺ - 70 Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	--	--	63'29	36'71	--	Ni(OH) ₂	
25 Cd ²⁺ - 75 Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	--	--	63'31	36'69	--	Ni(OH) ₂	
100 Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	--	--	63'17	36'83	--	Ni(OH) ₂	

Serie 0'5 M. Precipitación con el 25% de NaOH y envejecimiento a 70°C.

PRECIPITACION CON EL 25 % DE NaOH Y ENVEJECIMIENTO A 70° C. (Tabla XXII).

a) Los compuestos precipitados con 100 % Cd^{2+} y 75 % Cd^{2+} - 25 % Ni^{2+} , muestran difractogramas del tipo del hidroxidocloruro I de cadmio, indicando, además, los análisis químicos de estos dos compuestos, que ambos corresponden a la hidroxisal sencilla.

b) Los datos roentgenográficos del término 70% Cd^{2+} - 30 % Ni^{2+} , ponen de manifiesto que se trata de una mezcla del hidroxidocloruro I de cadmio y de la "fase b".

c) Los términos 65 % Cd^{2+} - 35 % Ni^{2+} , se identificaron como hidroxidocloruros dobles de cadmio y níquel del tipo de la "fase b", siendo las fórmulas halladas para estos sólidos las que aparecen en la Tabla XXII.

d) Cuando se parte de 55 % Cd^{2+} y 45 % Ni^{2+} , se obtiene un producto que resulta ser mezcla del hidroxidocloruro I de cadmio y de la "fase b", como señalan su estudio microscópico y roentgenográfico.

e) El término obtenido con 50 % Cd^{2+} - 50 % Ni^{2+} consiste en mezcla de hidroxidocloruro I de cadmio y $\text{Ni}(\text{OH})_2$, según se deduce de su diagrama de Rayos-X, cuya lectura aparece en la Tabla XXIII, siendo confirmados estos datos mediante el microscopio electrónico, que permite observar las agujas prismáticas oscuras del Cd OH Cl , junto a las delgadas laminillas hexagonales del $\text{Ni}(\text{OH})_2$, mostradas en la figura 26.

TABLA XXIII

Hidroxiclорuro I de cadmio		Hidroxiclорuro I de cadmio + Ni (OH) ₂		Ni (OH) ₂	
d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
5,11	95	5,10	70	4,605	100
3,175	20	4,610	50	2,707	45
3,033	100	3,173	45	2,334	100
2,699	20	3,029	100	2,302	2
2,559	10	2,701	50	1,754	35
2,325	80	2,556	30	1,563	25
1,992	8	2,323	100	1,535	1
1,834	25	1,990	30	1,480	16
1,726	16	1,833	50	1,354	4
1,720	10	1,752	35	1,335	8
1,706	4	1,724	45	1,299	10
1,588	2	1,568	45	1,293	2
1,569	8	1,480	40	1,167	8
1,517	2				
1,503	6				
1,491	8				
1,440	10				
1,349	2				
1,328	2				
1,254	2				
1,248	4				
1,200	2				
1,192	4				
1,168	2				
1,162	2				

f) En el amplio margen de proporciones de los cationes metálicos, comprendidos entre 45 % Cd^{2+} - 55 % Ni^{2+} y 100 % Ni^{2+} , aparece como único compuesto estable el hidróxido de níquel.

T A B L A XXIV

% de los cationes en la disolución inicial	Fases cristalinas	% Cl^-	% Cd^{2+}	% Ni^{2+}	% OH^-	% H_2O	F ó r m u l a s	% sus- tis
100 Cd^{2+}	CdOHCl	21'49	68'18	--	10'32	--	CdOHCl	
75 Cd^{2+} - 25 Ni^{2+}	CdOHCl	22'76	59'91	6'41	10'92	--	$\text{Cd}_{0'83}\text{Ni}_{0'17}\text{ClOH}$	1'
50 Cd^{2+} - 50 Ni^{2+}	CdOHCl	25'01	45'19	17'80	11'99	--	$\text{Cd}_{0'57}\text{Ni}_{0'43}\text{ClOH}$	4'
45 Cd^{2+} - 55 Ni^{2+}	CdOHCl	25'29	43'21	19'26	12'12	--	$\text{Cd}_{0'54}\text{Ni}_{0'46}\text{ClOH}$	4'
40 Cd^{2+} - 60 Ni^{2+}	$\text{CdOHCl} + \text{V de nfquel}$	--	--	--	--	--	----	
35 Cd^{2+} - 65 Ni^{2+}	$\text{CdOHCl} + \text{V de nfquel}$	--	--	--	--	--	----	
30 Cd^{2+} - 70 Ni^{2+}	$\text{CdOHCl} + \text{V de nfquel}$	--	--	--	--	--	----	
25 Cd^{2+} - 75 Ni^{2+}	$\text{CdOHCl} + \text{V de nfquel}$	--	--	--	--	--	----	
20 Cd^{2+} - 80 Ni^{2+}	$\text{CdOHCl} + \text{V de nfquel}$	--	--	--	--	--	----	
15 Cd^{2+} - 85 Ni^{2+}	V de nfquel	8'18	8'82	42'82	23'54	16'62	$\text{Cd}_{0'34}\text{Ni}_{3'16}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
10 Cd^{2+} - 90 Ni^{2+}	V de nfquel	8'38	8'49	44'10	24'10	14'88	$\text{Cd}_{0'32}\text{Ni}_{3'18}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 3'5\text{H}_2\text{O}$	
5 Cd^{2+} - 95 Ni^{2+}	V de nfquel	8'48	7'79	45'08	24'20	14'23	$\text{Cd}_{0'29}\text{Ni}_{3'21}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 3'5\text{H}_2\text{O}$	
100 Ni^{2+}	V de nfquel	6'25	--	69'4	17'99	6'35	$\text{Ni}_{3'5}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	

Serie 0'5 M. Precipitación con el 50% de NaOH y envejecimiento a temperatura ambiente.

PRECIPITACION CON 50 % DE NaOH Y ENVEJECIMIENTO A TEMPERATURA AMBIENTE. (Tabla XXIV).

a) Desde 100 % Cd^{2+} hasta 45 % Cd^{2+} - 55 % Ni^{2+} , se puso de manifiesto mediante difracción de Rayos-X y microscopía electrónica la existencia de una sola fase cristalina, correspondiente al hidroxiclорuro I de cadmio.

En este conjunto de compuestos que poseen la misma estructura, se determinó por medio de los análisis químicos sustitución isomórfica de Cd^{2+} por Ni^{2+} a partir del término 75 % Cd^{2+} - 25 % Ni^{2+} , siendo los resultados de los análisis y las fórmulas asignadas para estas hidroxisales dobles las que se exhiben en la tabla XXIV.

b) Los términos comprendidos entre 40 % Cd^{2+} - 60 % Ni^{2+} y 20 % Cd^{2+} - 80 % Ni^{2+} , muestran unos diagramas de Rayos-X, que indican la coexistencia de las fases del hidroxiclорuro I de cadmio y V de níquel, en los sólidos precipitados.

c) A partir del 15 % Cd^{2+} - 85 % Ni^{2+} y hasta 100 % Ni^{2+} , se identificó la fase cristalina del hidroxiclорuro V de níquel.

De otro lado, los resultados analíticos indican que únicamente el término obtenido con el 100 % Ni^{2+} conduce a la formación de la hidroxisal sencilla, mientras que en el resto de los compuestos tiene lugar sustitución isomórfica de Ni^{2+} por Cd^{2+} , originando hidroxiclорuros dobles de composición variable, siendo las fórmulas determinadas para estas sales básicas las que aparecen en la Tabla XXIV.

T A B L A XXV

% de los cationes en la disolución inicial	Fases cristalinas	% Cl^-	% Cd^{2+}	% Ni^{2+}	% OH^-	% H_2O	F ó r m u l a s	% susti ison
100 Cd^{2+}	$\text{Cd}(\text{OHCl})$	21'49	68'18	--	10'32	--	$\text{Cd}(\text{OHCl})$	28
75 Cd^{2+} - 25 Ni^{2+}	$\text{Cd}(\text{OHCl})$	23'67	54'00	10'98	11'34	--	$\text{Cd}_{0'72}\text{Ni}_{0'28}(\text{OHCl})$	30
70 Cd^{2+} - 30 Ni^{2+}	$\text{Cd}(\text{OHCl})$	23'83	52'89	11'89	11'42	--	$\text{Cd}_{0'70}\text{Ni}_{0'30}(\text{OHCl})$	
65 Cd^{2+} - 35 Ni^{2+}	fase b	11'46	55'61	12'67	19'24	--	$\text{Cd}_{1'53}\text{Ni}_{0'72}(\text{OH})_{3'5\text{Cl}}$	
60 Cd^{2+} - 40 Ni^{2+}	fase b	11'52	54'81	14'32	19'35	--	$\text{Cd}_{1'50}\text{Ni}_{0'75}(\text{OH})_{3'5\text{Cl}}$	
55 Cd^{2+} - 45 Ni^{2+}	fase b	11'58	54'0	14'9	19'45	--	$\text{Cd}_{1'47}\text{Ni}_{0'78}(\text{OH})_{3'5\text{Cl}}$	
50 Cd^{2+} - 50 Ni^{2+}	$\text{Cd}(\text{OHCl})$ + fase b	--	--	--	--	--	----	
45 Cd^{2+} - 55 Ni^{2+}	$\text{Cd}(\text{OHCl})$ + fase b	--	--	--	--	--	----	
40 Cd^{2+} - 60 Ni^{2+}	fase b + $\text{Ni}(\text{OH})_2$	--	--	--	--	--	----	
35 Cd^{2+} - 65 Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	--	--	63'30	36'70	--	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	
30 Cd^{2+} - 70 Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	--	--	63'31	36'69	--	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	
25 Cd^{2+} - 75 Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	--	--	63'30	36'70	--	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	
100 Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	--	--	63'32	36'68	--	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	

Serie 0'5 M. Precipitación con el 50% de NaOH y envejecimiento a 70°C.

PRECIPITACION CON EL 50 % DE Na OH Y ENVEJECIMIENTO A 70° C. (Tabla XXV).

a) Entre 100 % Cd^{2+} y 70 % Cd^{2+} - 30 % Ni^{2+} , se obtienen hidroxisales, cuyos roetgenodiagramas son idénticos al del hidroxiclорuro I de cadmio.

Los términos 75 % Cd^{2+} - 25 % Ni^{2+} y 70 % Cd^{2+} - 30 % Ni^{2+} , resultan ser hidroxiclорuros dobles de cadmio y níquel, de fórmula $\text{Cd}_x \text{Ni}_{1-x} \text{OH Cl}$, como se deduce de sus análisis químicos.

b) Para los términos que van desde 65 % Cd^{2+} - 35 % Ni^{2+} hasta 55 % Cd^{2+} - 45 % Ni^{2+} , se determinó, a partir de sus diagramas de Rayos-X, que pertenecen al conjunto de hidroxiclорuros dobles de cadmio y níquel del tipo de la "fase b", siendo confirmados estos datos mediante los resultados analíticos.

c) Cuando las disoluciones metálicas de partida contienen 50 % Cd^{2+} - 50 % Ni^{2+} y 45 % Cd^{2+} - 55 % Ni^{2+} , se puso de manifiesto la existencia de mezclas del hidroxiclорuro I de cadmio y de la "fase b".

d) Desde los términos 35 % Cd^{2+} - 65 % Ni^{2+} y hasta el último término de la serie, obtenido con el 100 % Ni^{2+} , precipita únicamente el $\text{Ni}(\text{OH})_2$, como indica el estudio de la difracción de Rayos-X y los resultados analíticos de estos compuestos.

T A B L A XXVI

% de los cationes en la disolución inicial	Fases cristalinas	% Cl ⁻	% Cd ²⁺	% Ni ²⁺	% OH ⁻	% H ₂ O	F ó r m u l a s	% su- i
100 Cd ²⁺	α-Cd ₂ (OH) ₃ Cl	11'14	71'22	--	16'24	--	Cd(OH) ₃ Cl	
95 Cd ²⁺ - 5 Ni ²⁺	Cd(OH) ₂	--	76'70	--	23'30	--	Cd(OH) ₂	
90 Cd ²⁺ - 10 Ni ²⁺	Cd(OH) ₂	--	76'70	--	23'30	--	Cd(OH) ₂	
85 Cd ²⁺ - 15 Ni ²⁺	Cd(OH) ₂	--	76'68	--	23'32	--	Cd(OH) ₂	
80 Cd ²⁺ - 20 Ni ²⁺	Cd(OH) ₂ + 8 Cd(OH) ₂	--	--	--	--	--	-----	
75 Cd ²⁺ - 25 Ni ²⁺	fase b	11'32	60'10	9'86	18'72	--	Cd _{1'72} Ni _{0'53} (OH) _{3'5} Cl	
50 Cd ²⁺ - 50 Ni ²⁺	fase b	11'27	58'24	11'57	18'92	--	Cd _{1'66} Ni _{0'62} (OH) _{3'5} Cl	
25 Cd ²⁺ - 75 Ni ²⁺	fase b	11'58	54'0	14'9	19'45	--	Cd _{1'47} Ni _{0'78} (OH) _{3'5} Cl	
20 Cd ²⁺ - 80 Ni ²⁺	V de nfquel	8'07	11'52	40'77	23'24	16'40	Cd _{0'45} Ni _{3'05} (OH) ₆ Cl _{1'4} H ₂ O	1
15 Cd ²⁺ - 85 Ni ²⁺	V de nfquel	8'12	10'30	41'70	23'35	16'50	Cd _{0'40} Ni _{3'10} (OH) ₆ Cl _{1'4} H ₂ O	1
10 Cd ²⁺ - 90 Ni ²⁺	V de nfquel	8'33	9'51	43'34	24'00	14'82	Cd _{0'36} Ni _{3'14} (OH) ₆ Cl _{1'3'5} H ₂ O	1
5 Cd ²⁺ - 95 Ni ²⁺	V de nfquel	8'58	8'16	45'58	24'70	13'08	Cd _{0'30} Ni _{3'20} (OH) ₆ Cl _{1'3} H ₂ O	
100 Ni ²⁺	V de nfquel + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	-----	

Serie 0'5 M. Precipitación con el 75% de NaOH y envejecimiento a temperatura ambiente.

PRECIPITACION CON EL 75 % DE Na OH Y ENVEJECIMIENTO A TEMPERATURA AMBIENTE (Tabla XXVI).

a) Los resultados de los análisis roentgenográfico y químico del compuesto que se obtiene con el 100 % Cd^{2+} , indican que se trata del $\alpha\text{-Cd}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

b) Entre el 95 % Cd^{2+} - 5 % Ni^{2+} y el 85 % Cd^{2+} - 15 % Ni^{2+} , precipitaron sólidos blancos que producen líneas de difracción de Rayos-X, idénticas a las publicadas en A.S.T.M.(69) para la fase hexagonal del $\text{Cd}(\text{OH})_2$, mostrándose ambas lecturas en la Tabla XXVII.

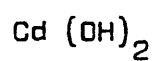
Asimismo, el análisis químico de estos sólidos es tá de acuerdo con este hecho.

c) El término 80 % Cd^{2+} - 20 % Ni^{2+} , resulta ser una mezcla de las fases hexagonal y monoclinica del $\text{Cd}(\text{OH})_2$, co mo se deduce de la comparación de las líneas de difracción publicadas en A.S.T.M. para estas dos formas cristalinas (70) y las que originan el compuesto obtenido, que aparece en la Tabla XXVIII.

d) Desde el 75 % Cd^{2+} - 25 % Ni^{2+} y hasta el 25 % Cd^{2+} - 75 % Ni^{2+} , los productos que se forman, corresponden a la "fase b", siendo por tanto hidroxicloruros dobles de fórmula $\text{Cd}_y\text{Ni}_{2,25-y}(\text{OH})_{3,5}\text{Cl}$. Los resultados de los análisis quím i cos revelan que y está comprendido entre 1,72 y 1,47, para los términos inicial y final, respectivamente.

e) Cuando las disoluciones iniciales contienen des de 20 % Cd^{2+} - 80 % Ni^{2+} hasta 5 % Cd^{2+} - 95 % Ni^{2+} , se obtienen compuestos cuyos diagramas de Rayos-X indican que poseen la misma

TABLA XXVII



Ficha 13-226 A.S.T.M.

Experimental

<u>d</u>	<u>I/I_0</u>	<u>d</u>	<u>I/I_0</u>
4,7	70	4,72	50
3,03	65	3,02	70
2,55	100	2,55	100
2,34	7	2,34	10
1,857	35	1,854	30
1,748	20	1,751	30
1,513	6	1,512	10
1,441	8	1,440	15
1,398	8	1,400	10
1,274	6		
1,142	4		

TABLA XXVIII

$\text{Cd}(\text{OH})_2$		$\text{Cd}(\text{OH})_2 + \gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$		$\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$	
ficha 13-226 A.S.T.M.				ficha 20-179 A.S.T.M.	
d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0
4,70	70	4,93	30	5,09	16
3,03	65	4,70	45	4,92	90
2,55	100	3,22	25	3,23	30
2,34	7	3,02	50	2,913	100
1,857	35	2,929	100	2,817	30
1,748	20	2,820	26	2,545	6
1,513	6	2,551	60	2,531	16
1,441	8	2,462	30	2,463	10
1,398	8	2,403	25	2,405	40
1,274	6	1,923	30	2,124	16
1,142	4	1,887	25	1,918	35
		1,851	30	1,889	16
		1,832	25	1,847	6
		1,752	20	1,829	40
		1,650	25	1,813	2
		1,471	20	1,705	10
		1,465	20	1,697	6
		1,440	25	1,644	30
		1,406	20	1,617	2
				1,611	10
				1,566	2
				1,471	16
				1,467	16
				1,457	10
				1,454	10
				1,414	6
				1,408	10
				1,402	2
				1,378	10
				1,357	2
				1,338	6
				1,291	6

estructura que el hidroxiclورو V de níquel, no apareciendo, sin embargo, en ningún término dicha hidroxial sencilla, dado que los datos analíticos indican la existencia de sustitución isomórfica de Ni^{2+} por Cd^{2+} en todos los casos, variando ésta entre 12,85 y 9,37 por ciento.

f) Si se parte de 100 % Ni^{2+} , el sólido precipitado se identificó mediante Rayos-X, como una mezcla del hidroxiclورو V de níquel y $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

T A B L A XXIX

% de los cationes en la disolución inicial	Fases cristalinas	% Cl ⁻	% Cd ²⁺	% Ni ²⁺	% OH ⁻	% H ₂ O	F ó r m u l a s	% sus is
100 Cd ²⁺	α-Cd ₂ (OH) ₃ Cl	11'14	71'22	--	16'24	--	Cd ₂ (OH) ₃ Cl	
95 Cd ²⁺ - 5 Ni ²⁺	α-Cd ₂ (OH) ₃ Cl + fase b	--	--	--	--	--	-----	
90 Cd ²⁺ - 10 Ni ²⁺	fase b	10'72	66	5'30	17'98	--	Cd _{1'95} Ni _{0'30} (OH) _{3'5} Cl	
85 Cd ²⁺ - 15 Ni ²⁺	fase b	10'78	65'03	6'05	18'04	--	Cd _{1'91} Ni _{0'34} (OH) _{3'5} Cl	
80 Cd ²⁺ - 20 Ni ²⁺	fase b	10'82	64'10	6'81	18'17	--	Cd _{1'87} Ni _{0'38} (OH) _{3'5} Cl	
75 Cd ²⁺ - 25 Ni ²⁺	fase b	10'93	62'74	7'97	18'36	--	Cd _{1'81} Ni _{0'44} (OH) _{3'5} Cl	
70 Cd ²⁺ - 30 Ni ²⁺	fase b	11'32	60'10	9'86	18'72	--	Cd _{1'72} Ni _{0'53} (OH) _{3'5} Cl	
65 Cd ²⁺ - 35 Ni ²⁺	fase b	11'33	57'46	12'20	19'01	--	Cd _{1'60} Ni _{0'65} (OH) _{3'5} Cl	
60 Cd ²⁺ - 40 Ni ²⁺	fase b	11'58	54'0	14'9	19'45	--	Cd _{1'47} Ni _{0'78} (OH) _{3'5} Cl	
55 Cd ²⁺ - 45 Ni ²⁺	fase b	11'69	52'62	16'07	19'62	--	Cd _{1'42} Ni _{0'83} (OH) _{3'5} Cl	
50 Cd ²⁺ - 50 Ni ²⁺	fase b	11'74	52'06	16'52	19'68	--	Cd _{1'40} Ni _{0'85} (OH) _{3'5} Cl	
25 Cd ²⁺ - 75 Ni ²⁺	fase b + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	-----	
20 Cd ²⁺ - 80 Ni ²⁺	fase b + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	-----	
15 Cd ²⁺ - 85 Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	--	--	63'32	36'68	--	Ni(OH) ₂	
10 Cd ²⁺ - 90 Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	--	--	63'32	36'68	--	Ni(OH) ₂	
5 Cd ²⁺ - 95 Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	--	--	63'32	36'68	--	Ni(OH) ₂	
100 Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	--	--	63'32	36'68	--	Ni(OH) ₂	

Serie 0'5 M. Precipitación con el 75% de NaOH y envejecimiento a 70°C.

PRECIPITACION CON 75 % DE Na OH Y ENVEJECIMIENTO A 70° C. (Tabla XXIX).

a) El compuesto originado cuando se parte de 100 % Cd^{2+} , fué identificado como $\alpha\text{-Cd}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, habiéndose confirmado, además esta composición a partir de los resultados de los análisis.

b) Si la disolución metálica inicial contiene una proporción de los cationes expresada por 95 % Cd^{2+} - 5 % Ni^{2+} , el sólido que precipita produce un diagrama de difracción de Rayos-X en el que se observan líneas de $\alpha\text{-Cd}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ y de la "fase b", siendo por tanto una mezcla de estas dos fases cristalinas.

c) Entre 90 % Cd^{2+} - 10 % Ni^{2+} y 50 % Cd^{2+} - 50 % Ni^{2+} , se puso de manifiesto la existencia de compuestos correspondientes a la "fase b", según se deduce de sus roentgenodiagramas.

En esta serie continua de hidroxicloruros dobles, se determinó una gran variedad de composiciones que van desde $\text{Cd}_{1,95}\text{Ni}_{0,30}(\text{OH})_{3,5}\text{Cl}$ para el primer término, hasta $\text{Cd}_{1,40}\text{Ni}_{0,85}(\text{OH})_{3,5}\text{Cl}$ para el último, siendo las de los compuestos intermedios resultantes de sustituciones isomórficas de Cd^{2+} por Ni^{2+} a medida que en las disoluciones iniciales disminuye la proporción de Cd^{2+} , como se muestra en la Tabla XXIX.

d) Los terminos 25 % Cd^{2+} - 75 % Ni^{2+} y 20 % Cd^{2+} - 80 % Ni^{2+} , consisten en mezclas de "fase b" y $\text{Ni}(\text{OH})_2$, de acuerdo con sus diagramas de Rayos-X y las observaciones hechas al Microscopio electrónico.

e) Desde 15 % Cd^{2+} - 85 % Ni^{2+} y hasta 100 % Ni^{2+} ,
se forma el $\text{Ni}(\text{OH})_2$, de acuerdo con los diagramas de difracción
y los análisis químicos efectuados.

DISCUSION

La precipitación incompleta de disoluciones de cloruros de cadmio y níquel, de concentración 0,5 M, conduce a los siguientes resultados (Tablas XX a XXIX).

A) La fase del hidroxicloruro I de cadmio resulta ser estable entre 100 % Cd^{2+} y 45 % Cd^{2+} - 55 % Ni^{2+} , cuando se añade 25 % de Na OH a las soluciones iniciales y el envejecimiento tiene lugar a la temperatura ambiente.

En los términos 50 % Cd^{2+} - 50 % Ni^{2+} y 45 % Cd^{2+} - 55 % Ni^{2+} , se puso de manifiesto la existencia de hidroxicloruros dobles de fórmula $\text{Cd}_x \text{Ni}_{1-x} \text{OH Cl}$, en los que x vale 0,70 y 0,67, respectivamente, mientras que con 100 % Cd^{2+} y 75 % Cd^{2+} - 25 % Ni^{2+} , se precipita la hidroxisal sencilla de fórmula Cd OH Cl .

Si en estas condiciones de síntesis, el envejecimiento transcurre a 70° C, el hidroxicloruro I de cadmio aparece únicamente entre 100 % Cd^{2+} y 75 % Cd^{2+} - 25 % Ni^{2+} , en los cuales no se produce sustitución isomórfica de un catión por otro.

Cuando la cantidad de Na OH añadida es del 50 %, esta fase se forma desde 100 % Cd^{2+} hasta 45 % Cd^{2+} - 55 % Ni^{2+} , en el envejecimiento a temperatura ambiente, mientras que si se envejece a 70° C es estable entre 100 % Cd^{2+} y 70 % Cd^{2+} - 30 % Ni^{2+} .

En estos compuestos se observó sustitución isomórfica de Cd^{2+} por Ni^{2+} a partir del 75 % Cd^{2+} - 25 % Ni^{2+} en ambos tratamientos, estando x comprendido entre 0,73 - 0,54 para la serie envejecida a temperatura ambiente y entre 0,72 - 0,70 pa

ra la obtenida a 70° C.

La precipitación con el 75 % de Na OH, no conduce a la formación de esta fase, al igual que ocurría en la serie 0,2 M.

B) La fase $\alpha\text{-Cd}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, se obtiene, lo mismo que en la serie anterior, cuando se agrega 75 % de Na OH a las disoluciones iniciales, que contienen 100 % Cd^{2+} , tanto a temperatura ambiente como a 70° C.

C) Se ha observado la formación del $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ó mezcla de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$, en los términos que van desde 95 % Cd^{2+} - 5 % Ni^{2+} , hasta 80 % Cd^{2+} - 20 % Ni^{2+} , cuando la adición de Na OH es del 75 %, y el envejecimiento tiene lugar a temperatura ambiente.

D) Entre los términos 65 % Cd^{2+} - 35 % Ni^{2+} y 60 % Cd^{2+} - 40 % Ni^{2+} , aparece la "fase b" si se añade 25 % de Na OH y entre 65 % Cd^{2+} - 35 % Ni^{2+} y 55 % Cd^{2+} - 45 % Ni^{2+} , si la adicción es del 50 %, cuando ambos tratamientos ocurren a 70° C.

Las fórmulas halladas para estos sólidos, pueden expresarse mediante $\text{Cd}_y\text{Ni}_{2,25-y}(\text{OH})_3\text{Cl}$, tomando y valores que van desde 0,72 - 0,75, para la serie obtenida con 25 % de Na OH y desde 0,72 - 0,78, para la obtenida con 50 %.

Si se agrega 75 % de la base, la "fase b" aparece desde 75 % Cd^{2+} - 25 % Ni^{2+} , hasta 25 % Cd^{2+} - 75 % Ni^{2+} en la serie envejecida a temperatura ambiente, observándose su formación en el tratamiento a 70° C entre los términos 90 % Cd^{2+} - 10 % Ni^{2+}

y 70 % Cd^{2+} - 30 % Ni^{2+} .

Los valores de y están comprendidos en estos compuestos entre 0,53 - 0,78, para la serie envejecida a temperatura ambiente, y entre 0,3 - 0,53, para la envejecida a 70° C.

T A B L A XXX

% de los cationes en la disolución inicial	Fases cristalinas	% Cl^-	% Cd^{2+}	% Ni^{2+}	% OH^-	% H_2O	F ó r m u l a s	% sus- isc
100 Cd^{2+}	CdOHCl	21'37	67'77	--	10'86	--	CdOHCl	20
75 Cd^{2+} - 25 Ni^{2+}	CdOHCl	21'37	67'77	--	10'86	--	CdOHCl	20
50 Cd^{2+} - 50 Ni^{2+}	CdOHCl	23'00	58'34	7'61	11'05	--	$\text{Cd}_{0'80}\text{Ni}_{0'20}\text{OHCl}$	20
45 Cd^{2+} - 55 Ni^{2+}	CdOHCl	23'33	56'21	9'27	11'19	--	$\text{Cd}_{0'76}\text{Ni}_{0'24}\text{OHCl}$	20
40 Cd^{2+} - 60 Ni^{2+}	CdOHCl	23'58	54'57	10'54	11'31	--	$\text{Cd}_{0'73}\text{Ni}_{0'27}(\text{OH})\text{Cl}$	20
35 Cd^{2+} - 65 Ni^{2+}	CdOHCl	24'01	51'76	12'71	11'52	--	$\text{Cd}_{0'68}\text{Ni}_{0'32}(\text{OH})\text{Cl}$	30
30 Cd^{2+} - 70 Ni^{2+}	CdOHCl	24'82	46'42	16'85	11'92	--	$\text{Cd}_{0'59}\text{Ni}_{0'41}(\text{OH})\text{Cl}$	40
25 Cd^{2+} - 75 Ni^{2+}	V de n'fquel	8'47	10'71	43'38	26'72	10'72	$\text{Cd}_{0'4}\text{Ni}_{3'1}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2'5\text{H}_2\text{O}$	10
100 Ni^{2+}	V de n'fquel	9'35	--	54'20	26'94	9'51	$\text{Ni}_{3'5}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	

Serie 0'7 M. Precipitación con el 25% de NaOH y envejecimiento a temperatura ambiente.

IV.3.- SERIE 0,7 M.

PRECIPITACION CON 25 % DE Na OH Y ENVEJECIMIENTO A TEMPERATURA AMBIENTE. (Tabla XXX).

a) Si las disoluciones metálicas de partida contienen una proporción de iones que va desde 100 % Cd^{2+} hasta 75 % Cd^{2+} - 25 % Ni^{2+} se origina el hidroxiclорuro I de cadmio, de fórmula Cd OH Cl , como indican los análisis roentgenográficos y químicos.

b) Entre 50 % Cd^{2+} - 50 % Ni^{2+} y 30 % Cd^{2+} - 70 % Ni^{2+} los compuestos obtenidos producen diagramas de Rayos-X del tipo del hidroxiclорuro I de cadmio. Los resultados analíticos ponen de manifiesto que se trata de hidroxiclорuros dobles de cadmio y níquel, cuya fórmula puede venir expresada mediante $\text{Cd}_x \text{Ni}_{1-x} \text{OHCl}$, estando x comprendido entre 0,80 y 0,50.

c) El sólido precipitado a partir de 25 % Cd^{2+} - 75 % Ni^{2+} se caracterizó mediante difracción de Rayos-X, como correspondiente a la fase del hidroxiclорuro V de níquel, revelando los análisis químicos que existe sustitución isomórfica de Ni^{2+} por Cd^{2+} , dando lugar a un hidroxiclорuro doble de fórmula $\text{Cd}_{0,4} \text{Ni}_{3,1} (\text{OH})_6 \text{Cl} \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$.

d) El término 100 % Ni^{2+} origina el hidroxiclорuro V de níquel como muestran los análisis efectuados.

T A B L A XXXI

% de los cationes en la disolución inicial	Fases cristalinas	% Cl^-	% Cd^{2+}	% Ni^{2+}	% OH^-	% H_2O	F ó r m u l a s	% sus is
100 Cd^{2+}	CdOHCl	21'37	67'77	--	10'86	--	CdOHCl	
75 Cd^{2+} - 25 Ni^{2+}	CdOHCl	21'37	67'77	--	10'86	--	CdOHCl	
50 Cd^{2+} - 50 Ni^{2+}	CdOHCl	24'73	47'03	16'38	11'86	--	$\text{Cd}_{0'60}\text{Ni}_{0'40}\text{OHCl}$	4
45 Cd^{2+} - 55 Ni^{2+}	CdOHCl	25'69	40'72	21'36	12'32	--	$\text{Cd}_{0'50}\text{Ni}_{0'50}\text{OHCl}$	5
40 Cd^{2+} - 60 Ni^{2+}	CdOHCl	26'20	37'37	23'86	12'57	--	$\text{Cd}_{0'45}\text{Ni}_{0'55}\text{OHCl}$	5
35 Cd^{2+} - 65 Ni^{2+}	$\text{CdOHCl} + \text{V de nfquel}$	--	--	--	--	--	-----	
30 Cd^{2+} - 70 Ni^{2+}	$\text{CdOHCl} + \text{V de nfquel}$	--	--	--	--	--	-----	
25 Cd^{2+} - 75 Ni^{2+}	$\text{CdOHCl} + \text{V de nfquel} + \text{Ni}(\text{OH})_2$	--	--	--	--	--	-----	
20 Cd^{2+} - 80 Ni^{2+}	$\text{CdOHCl} + \text{V de nfquel} + \text{Ni}(\text{OH})_2$	--	--	--	--	--	-----	
15 Cd^{2+} - 85 Ni^{2+}	$\text{CdOHCl} + \text{V de nfquel} + \text{Ni}(\text{OH})_2$	--	--	--	--	--	-----	
10 Cd^{2+} - 90 Ni^{2+}	$\text{V de nfquel} + \text{Ni}(\text{OH})_2$	--	--	--	--	--	-----	
5 Cd^{2+} - 95 Ni^{2+}	$\text{V de nfquel} + \text{Ni}(\text{OH})_2$	--	--	--	--	--	-----	
100 Ni^{2+}	$\text{V de nfquel} + \text{Ni}(\text{OH})_2$	--	--	--	--	--	-----	

Serie 0'7 M. Precipitación con el 25% de NaOH y envejecimiento a 70°C.

PRECIPITACION CON 25 % DE Na OH Y ENVEJECIMIENTO A 70° C. (Tabla XXXI).

a) Cuando las disoluciones de partida contienen 100 % Cd^{2+} y 75 % Cd^{2+} - 25 % Ni^{2+} , se forma el hidroxiclорuro I de cadmio, de fórmula Cd OH Cl , confirmado mediante difracción de Rayos-X y análisis químico.

b) Entre 50 % Cd^{2+} - 50 % Ni^{2+} y 40 % Cd^{2+} - 60 % Ni^{2+} , precipitan sólidos cuyos roentgenogramas son del tipo del hidroxiclорuro I de cadmio. Los datos analíticos de estos compuestos ponen de manifiesto que su composición responde a la fórmula $\text{Cd}_x \text{Ni}_{1-x} \text{OH Cl}$, habiéndose determinado que los valores de x varían entre 0,60 y 0,45 para los términos inicial y final, respectivamente.

c) Los términos 35 % Cd^{2+} - 65 % Ni^{2+} y 30 % Cd^{2+} - 70 % Ni^{2+} producen diagramas de difracción de Rayos-X, en los cuales se observan líneas características del hidroxiclорuro I de cadmio y del hidroxiclорuro V de níquel, siendo por tanto estos sólidos mezclas de ambas fases.

d) Desde 25 % Cd^{2+} - 75 % Ni^{2+} hasta 15 % Ni^{2+} - 85 % Ni^{2+} , precipitan sólidos en los que se determina coexistencia de las fases del hidroxiclорuro I de cadmio e hidróxido de níquel.

e) Entre 10 % Cd^{2+} - 90 % Ni^{2+} y 100 % Ni^{2+} , los productos obtenidos consisten en mezclas de hidróxido de níquel e hidróxido de níquel.

T A B L A XXXII

% de los cationes en la disolución inicial	Fases cristalinas	% Cl ⁻	% Cd ²⁺	% Ni ²⁺	% OH ⁻	% H ₂ O	F ó r m u l a s	% su i
100 Cd ²⁺	CdOHC1 + Cd(OH) _{2-x} Cl ^x	--	--	--	--	--	-----	
95 Cd ²⁺ - 5 Ni ²⁺	CdOHC1	21'37	67'77	--	10'86	--	CdOHC1	
90 Cd ²⁺ - 10 Ni ²⁺	CdOHC1	21'86	66'84	--	11'30	--	CdOHC1	
85 Cd ²⁺ - 15 Ni ²⁺	CdOHC1	22'01	64'89	2'54	10'53	--	Cd _{0'93} Ni _{0'07} (OH)Cl	1
80 Cd ²⁺ - 20 Ni ²⁺	CdOHC1	22'61	60'93	5'61	10'84	--	Cd _{0'85} Ni _{0'15} (OH)Cl	2
75 Cd ²⁺ - 25 Ni ²⁺	CdOHC1	23'16	57'28	8'43	11'10	--	Cd _{0'78} Ni _{0'15} (OH)Cl	3
50 Cd ²⁺ - 50 Ni ²⁺	CdOHC1	23'83	52'89	11'83	11'42	--	Cd _{0'70} Ni _{0'30} (OH)Cl	4
45 Cd ²⁺ - 55 Ni ²⁺	CdOHC1	24'10	51'18	13'16	11'55	--	Cd _{0'67} Ni _{0'33} (OH)Cl	3
40 Cd ²⁺ - 60 Ni ²⁺	CdOHC1	24'73	47'03	16'37	11'87	--	Cd _{0'60} Ni _{0'40} (OH)Cl	4
35 Cd ²⁺ - 65 Ni ²⁺	CdOHC1	25'30	43'30	19'26	12'14	--	Cd _{0'54} Ni _{0'46} (OH)Cl	4
30 Cd ²⁺ - 70 Ni ²⁺	CdOHC1	25'59	41'38	20'76	12'27	--	Cd _{0'51} Ni _{0'49} (OH)Cl	4
25 Cd ²⁺ - 75 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	-----	
20 Cd ²⁺ - 80 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	-----	
15 Cd ²⁺ - 85 Ni ²⁺	V de nfquel	8'62	16'40	41'42	24'81	8'75	Cd _{0'6} Ni _{0'2} g(OH) ₆ Cl.2H ₂ O	1
10 Cd ²⁺ - 90 Ni ²⁺	V de nfquel	8'54	13'54	42'48	24'60	10'84	Cd _{0'5} Ni _{0'3} g(OH) ₆ Cl.2'5H ₂ O	1
5 Cd ²⁺ - 95 Ni ²⁺	V de nfquel	8'77	8'34	46'51	25'25	11'13	Cd _{0'3} Ni _{0'3} g(OH) ₆ Cl.2'5H ₂ O	
100 Ni ²⁺	V de nfquel	8'94	--	51'77	25'69	13'60	Ni _{3'5} (OH) ₆ Cl.3H ₂ O	

Serie 0'7 M. Precipitación con el 50% de NaOH y envejecimiento a temperatura ambiente.

PRECIPITACION CON EL 50 % DE Na OH Y ENVEJECIMIENTO A TEMPERATURA AMBIENTE. (Tabla XXXII).

a) El término obtenido con el 100 % Cd^{2+} , resulta ser mezcla del hidroxiclورو I de cadmio y del hidroxiclورو de cadmio de composición no definida, cuya fórmula puede expresarse mediante $\text{Cd}(\text{OH})_{2-x}\text{Cl}_x$, que ha sido estudiado por Walter-Levy (31). En la Tabla XXXIII, se comparan las lecturas de los difractogramas del sólido precipitado y las dadas en la bibliografía para estas dos fases, apareciendo en la figura 27, la fotografía obtenida al microscopio electrónico en la que se observan ambos tipos de cristales.

b) Si las soluciones de partida contienen 95 % Cd^{2+} - 5 % Ni^{2+} , da lugar a un sólido, identificado como el hidroxiclورو I de cadmio.

c) Entre 85 % Cd^{2+} - 15 % Ni^{2+} y 30 % Cd^{2+} - 70 % Ni^{2+} , se obtiene hidroxicloruros dobles de cadmio y níquel del tipo del hidroxiclورو I de cadmio, en los cuales la sustitución isomórfica determinada, varía desde 7 hasta 49 por ciento, para el término inicial y final, respectivamente.

d) Los términos 25 % Cd^{2+} - 75 % Ni^{2+} y 20 % Cd^{2+} - 80 % Ni^{2+} , originan diagramas de difracción de Rayos-X en los que se determinan líneas de hidroxiclورو I de cadmio y de hidroxiclورو V de níquel.

e) Desde 15 % Cd^{2+} - 85 % Ni^{2+} hasta 5 % Cd^{2+} - 95 % Ni^{2+} , los compuestos precipitados se identificaron como hidroxicloruros dobles de cadmio y níquel, isomorfos del hidroxiclورو

TABLA XXXIII

Cd OH Cl		CdOHCl + Cd(OH) _{2-x} Cl _x		Cd (OH) _{2-x} Cl _x	
ficha 18-259 A.S.T.M.				Datos de M.Walter-Levy	
d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
5,11	95	5,43	90	5,43	85
3,175	20	5,10	50	3,067	100
3,033	100	3,173	35	2,915	25
2,699	20	3,071	40	2,716	10
2,559	10	3,030	80	2,475	45
2,325	80	2,922	100	2,255	20
1,992	8	2,695	50	1,802	45
1,834	25	2,473	50	1,709	25
1,726	16	2,330	50	1,553	15
1,720	10	2,249	45	1,531	5
1,706	4	1,831	60	1,501	5
1,588	2	1,801	35	1,457	10
1,569	8	1,723	30	1,178	5
1,517	2	1,705	25	1,168	5
1,503	6	1,551	30		
1,491	8				
1,440	10				
1,349	2				
1,328	2				
1,254	2				
1,248	4				
1,200	2				
1,192	4				
1,168	2				
1,162	2				

ruro V de níquel, en los que el porcentaje de sustitución isomórfica varía entre 17,14 y 8,57 por ciento.

f) Cuando la disolución de partida contiene 100 % Ni^{2+} , se produce el hidroxiclорuro V de níquel.

T A B L A XXXIV

% de los cationes en la disolución inicial	Fases cristalinas	% Cl ⁻	% Cd ²⁺	% Ni ²⁺	% OH ⁻	% H ₂ O	F ó r m u l a s	% sus- is
100 Cd ²⁺	CdOHCl	21'37	67'77	--	10'86	--	CdOHCl	
75 Cd ²⁺ - 25 Ni ²⁺	CdOHCl	23'23	56'71	8'84	11'14	--	Cd _{0'77} Ni _{0'23} (OH)Cl	2
50 Cd ²⁺ - 50 Ni ²⁺	CdOHCl	26'30	36'70	24'38	12'68	--	Cd _{0'44} Ni _{0'56} (OH)Cl	5
45 Cd ²⁺ - 55 Ni ²⁺	CdOHCl + V de nquel	--	--	--	--	--	-----	
40 Cd ²⁺ - 60 Ni ²⁺	CdOHCl + V de nquel	--	--	--	--	--	-----	
35 Cd ²⁺ - 65 Ni ²⁺	CdOHCl+V de nquel+Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	-----	
30 Cd ²⁺ - 70 Ni ²⁺	V de nquel + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	-----	
25 Cd ²⁺ - 75 Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	--	--	63'31	36'69	--	Ni(OH) ₂	
100 Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	--	--	63'32	36'68	--	Ni(OH) ₂	

Serie 0'7 M. Precipitación con el 50% de NaOH y envejecimiento a 70°C.

PRECIPITACION CON EL 50 % DE Na OH Y ENVEJECIMIENTO A 70° C. (Tabla XXXIV).

a) El término 100 % Cd^{2+} corresponde al hidroxiclорuro I de cadmio, según indican los resultados de los análisis realizados.

b) Si las disoluciones metálicas iniciales contienen 75 % Cd^{2+} - 25 % Ni^{2+} y 50 % Cd^{2+} - 50 % Ni^{2+} , se producen hidroxiclорuros dobles de cadmio y níquel, correspondientes a la fase del hidroxiclорuro I de cadmio, de fórmulas $\text{Cd}_{0,77}\text{Ni}_{0,33}(\text{OH})\text{Cl}$ y $\text{Cd}_{0,44}\text{Ni}_{0,56}(\text{OH})\text{Cl}$, respectivamente.

c) Los términos 45 % Cd^{2+} - 55 % Ni^{2+} y 40 % Cd^{2+} - 60 % Ni^{2+} originan difractogramas en los que se observa mezcla de hidroxiclорuro I de cadmio e hidroxiclорuro V de níquel.

d) Cuando la disolución metálica posee 35 % Cd^{2+} - 65 % Ni^{2+} , el sólido formado es una mezcla de las fases hidroxiclорuro I de cadmio, hidroxiclорuro V de níquel e hidróxido de níquel.

e) El término 30 % Cd^{2+} - 70 % Ni^{2+} , fué identificado como mezcla del hidroxiclорuro V de níquel e hidróxido de níquel, a partir de los datos de difracción de Rayos-X, así como de las observaciones hechas al microscopio electrónico.

f) Entre 25 % Cd^{2+} - 75 % Ni^{2+} y 100 % Ni^{2+} precipita el $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

T A B L A XXXV

% de los cationes de la disolución inicial	Fases cristalinas	% Cl ⁻	% Cd ²⁺	% Ni ²⁺	% OH ⁻	% H ₂ O	F ó r m u l a s	% sus is
100 Cd ²⁺	α-Cd ₂ (OH) ₃ Cl + Cd(OH) ₂ ·xCl ⁻	--	--	--	--	--	-----	
95 Cd ²⁺ - 5 Ni ²⁺	fase b + Cd(OH) ₂ ·xCl ⁻ + Cd(OH) ₂	--	--	--	--	--	-----	
90 Cd ²⁺ - 10 Ni ²⁺	fase b + Cd(OH) ₂ ·xCl ⁻ + Cd(OH) ₂	--	--	--	--	--	-----	
85 Cd ²⁺ - 15 Ni ²⁺	fase b	10'79	64'46	6'61	18'12	--	Cd _{1'88} Ni _{0'37} (OH) _{3'5} Cl	
80 Cd ²⁺ - 20 Ni ²⁺	fase b	10'95	62'40	8'15	18'38	--	Cd _{1'80} Ni _{0'45} (OH) _{3'5} Cl	
75 Cd ²⁺ - 25 Ni ²⁺	fase b	11'48	55'35	13'88	19'27	--	Cd _{1'52} Ni _{0'73} (OH) _{3'5} Cl	
70 Cd ²⁺ - 30 Ni ²⁺	fase b	11'52	58'81	14'26	19'34	--	Cd _{1'50} Ni _{0'75} (OH) _{3'5} Cl	
65 Cd ²⁺ - 35 Ni ²⁺	fase b	11'57	54'28	14'74	19'41	--	Cd _{1'48} Ni _{0'77} (OH) _{3'5} Cl	
60 Cd ²⁺ - 40 Ni ²⁺	fase b	11'60	53'72	15'18	19'48	--	Cd _{1'46} Ni _{0'79} (OH) _{3'5} Cl	
55 Cd ²⁺ - 45 Ni ²⁺	fase b	11'67	52'90	15'84	19'59	--	Cd _{1'43} Ni _{0'82} (OH) _{3'5} Cl	
50 Cd ²⁺ - 50 Ni ²⁺	CdOHC1	24'27	50'02	14'08	11'63	--	Cd _{0'65} Ni _{0'35} (OH)Cl	35
45 Cd ²⁺ - 55 Ni ²⁺	CdOHC1	24'45	48'84	14'98	11'73	--	Cd _{0'63} Ni _{0'37} (OH)Cl	37
40 Cd ²⁺ - 60 Ni ²⁺	CdOHC1	24'54	48'24	15'44	11'77	--	Cd _{0'62} Ni _{0'38} (OH)Cl	38
35 Cd ²⁺ - 65 Ni ²⁺	CdOHC1	24'73	47'03	16'37	11'85	--	Cd _{0'60} Ni _{0'40} (OH)Cl	40
30 Cd ²⁺ - 70 Ni ²⁺	CdOHC1	24'91	45'81	17'33	11'95	--	Cd _{0'58} Ni _{0'42} (OH)Cl	42
25 Cd ²⁺ - 75 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	-----	
20 Cd ²⁺ - 80 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	-----	
15 Cd ²⁺ - 85 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	-----	
10 Cd ²⁺ - 90 Ni ²⁺	V de nfquel	8'77	8'34	46'51	25'25	11'13	Cd _{0'3} Ni _{3'2} (OH) ₆ Cl·2'5H ₂ O	8
5 Cd ²⁺ - 95 Ni ²⁺	V de nfquel	8'81	2'79	49'62	25'36	13'42	Cd _{0'1} Ni _{3'4} (OH) ₆ Cl·3H ₂ O	2
100 Ni ²⁺	V de nfquel + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	-----	

Serie 0'7 M. Precipitación con el 75% de NaOH y envejecimiento a temperatura ambiente.-

PRECIPITACION CON 75 % DE Na OH Y ENVEJECIMIENTO A TEMPERATURA AMBIENTE. (Tabla XXXV).

a) El término 100 % Cd^{2+} se identificó como una mezcla del hidroxiclорuro de cadmio $\alpha\text{-Cd}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ y de la fase de composición variable $\text{Cd}(\text{OH})_{2-x}\text{Cl}_x$, apareciendo las lecturas de estos diagramas en la Tabla XXXVI.

b) La precipitación de 95 % Cd^{2+} - 5 % Ni^{2+} y 90 % Cd^{2+} - 10 % Ni^{2+} , conduce a la formación de sólidos constituidos por mezclas de la "fase b", el hidroxiclорuro de composición variable $\text{Cd}(\text{OH})_{2-x}\text{Cl}_x$ y del hidróxido de cadmio.

c) Entre 85 % Cd^{2+} - 15 % Ni^{2+} y 55 % Cd^{2+} - 45 % Ni^{2+} , aparece como fase única estable, la "fase b", siendo las fórmulas obtenidas para estos compuestos extremos $\text{Cd}_{1,88}\text{Ni}_{0,37}(\text{OH})_{3,5}\text{Cl}$ y $\text{Cd}_{1,43}\text{Ni}_{0,82}(\text{OH})_{3,5}\text{Cl}$, respectivamente.

d) Desde 50 % Cd^{2+} - 50 % Ni^{2+} y hasta 30 % Cd^{2+} - 70 % Ni^{2+} , se obtienen hidroxiclорuros dobles correspondientes a la fase del hidroxiclорuro I de cadmio, producidos por sustitución isomórfica de Cd^{2+} por Ni^{2+} , dando lugar a compuestos de fórmula $\text{Cd}_x\text{Ni}_{1-x}\text{OHCl}$, en los que x varía entre 0,35 y 0,58 respectivamente.

e) Entre 25 % Cd^{2+} - 75 % Ni^{2+} y 20 % Cd^{2+} - 80 % Ni^{2+} los sólidos formados, están constituidos por mezclas de las fases del hidroxiclорuro I de cadmio e hidroxiclорuro V de níquel.

f) Los términos 10 % Cd^{2+} - 90 % Ni^{2+} y 5 % Cd^{2+} - 95 % Ni^{2+} , corresponden al hidroxiclорuro V de níquel, en los

cuales se ha determinado la sustitución isomórfica, que alcanza los valores comprendidos entre 8,57 y 2,85, respectivamente.

g) El sólido precipitado con 100 % Ni^{2+} , consiste en mezcla del hidroxiclорuro V de níquel e hidróxido de níquel.

TABLA XXXVI

$\text{Cd}(\text{OH})_{2-x}\text{Cl}_x$		$\text{Cd}(\text{OH})_{2-x}\text{Cl}_x + \alpha - \text{Cd}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$		$\alpha - \text{Cd}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	
Datos de M.Walter-Levy				Datos de M.Walter-Levy	
d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0
5,43	85	5,42	100	5,59	5
3,067	100	5,03	65	5,03	100
2,915	25	3,959	20	3,963	10
2,716	10	3,061	65	3,105	90
2,475	45	3,098	40	2,993	90
2,255	20	2,988	45	2,892	100
1,802	45	2,912	50	2,808	20
1,709	25	2,887	45	2,795	2
1,553	15	2,791	30	2,723	5
1,531	5	2,710	25	2,640	25
1,501	5	2,636	25	2,509	10
1,457	10	2,472	35	2,335	25
1,178	5	2,333	25	2,242	2
1,168	5	2,252	25	2,194	10
		2,189	20	2,159	15
		2,156	20	2,046	65
		2,043	40	1,981	15
		1,980	20	1,895	5
		1,893	20	1,863	10
		1,865	25	1,845	5
		1,790	25	1,791	35
		1,774	25	1,776	2
		1,707	15	1,770	30
		1,666	15	1,749	2
		1,552	15	1,729	2
		1,536	20	1,669	15
		1,496	20	1,655	10
				1,649	10
				1,636	15
				1,615	2
				1,553	2
				1,537	25
				1,496	10

T A B L A XXXVII

% de los cationes en la disolución inicial	Fases cristalinas	% Cl ⁻	% Cd ²⁺	% Ni ²⁺	% OH ⁻	% H ₂ O	F ó r m u l a s	% sus is
100 Cd ²⁺	α-Cd ₂ (OH) ₃ Cl	11'74	71'22	--	16'24	--	Cd ₂ (OH) ₃ Cl	
95 Cd ²⁺ - 5 Ni ²⁺	α-Cd ₂ (OH) ₃ Cl+fase b	--	--	--	--	--	----	
90 Cd ²⁺ - 10 Ni ²⁺	α-Cd ₂ (OH) ₃ Cl+fase b	--	--	--	--	--	----	
85 Cd ²⁺ - 15 Ni ²⁺	fase b	11'18	59'77	10'34	18'71	--	Cd _{1'69} Ni _{0'56} (OH) _{3'5} Cl	
80 Cd ²⁺ - 20 Ni ²⁺	fase b	11'29	57'98	11'77	18'96	--	Cd _{1'60} Ni _{0'65} (OH) _{3'5} Cl	
75 Cd ²⁺ - 25 Ni ²⁺	fase b	11'53	54'80	14'32	19'35	--	Cd _{1'50} Ni _{0'75} (OH) _{3'5} Cl	
70 Cd ²⁺ - 30 Ni ²⁺	fase b	11'56	54'27	14'74	19'43	--	Cd _{1'48} Ni _{0'77} (OH) _{3'5} Cl	
65 Cd ²⁺ - 35 Ni ²⁺	fase b	11'62	53'45	15'40	19'53	--	Cd _{1'45} Ni _{0'80} (OH) _{3'5} Cl	
60 Cd ²⁺ - 40 Ni ²⁺	fase b	11'73	52'06	16'53	19'68	--	Cd _{1'40} Ni _{0'85} (OH) _{3'5} Cl	
55 Cd ²⁺ - 45 Ni ²⁺	fase b	11'77	51'50	16'95	19'75	--	Cd _{1'38} Ni _{0'27} (OH) _{3'5} Cl	
50 Cd ²⁺ - 50 Ni ²⁺	fase b + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	----	
25 Cd ²⁺ - 75 Ni ²⁺	fase b + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	----	
20 Cd ²⁺ - 80 Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	--	--	63'32	36'68	--	Ni(OH) ₂	
15 Cd ²⁺ - 85 Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	--	--	63'32	36'68	--	Ni(OH) ₂	
10 Cd ²⁺ - 90 Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	--	--	63'32	36'68	--	Ni(OH) ₂	
5 Cd ²⁺ - 95 Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	--	--	63'32	36'68	--	Ni(OH) ₂	
100 Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	--	--	63'32	36'68	--	Ni(OH) ₂	

Serie 0'7 M. Precipitación con el 75% de NaOH y envejecimiento a 70°C.

PRECIPITACION CON 75 % DE Na OH Y ENVEJECIMIENTO A 70° C. (Tabla XXXVII).

a) El término 100 % Cd^{2+} fué identificado como correspondiente a la fase $\alpha\text{-Cd}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, confirmado asimismo mediante los análisis químicos.

b) Los términos 95 % Cd^{2+} - 5 % Ni^{2+} y 90 % Cd^{2+} - 10 % Ni^{2+} son mezcla de las fases $\alpha\text{-Cd}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ y la "fase b".

c) Entre 85 % Cd^{2+} - 15 % Ni^{2+} y 55 % Cd^{2+} - 45 % Ni^{2+} se obtienen compuestos que corresponden a la "fase b", siendo las fórmulas halladas las que pueden expresarse mediante $\text{Cd}_{1,69}\text{Ni}_{0,59}(\text{OH})_{3,5}\text{Cl}$ y $\text{Cd}_{1,38}\text{Ni}_{0,87}(\text{OH})_{3,5}\text{Cl}$ para los términos inicial y final, respectivamente.

d) Los términos 50 % Cd^{2+} - 50 % Ni^{2+} y 25 % Cd^{2+} - 75 % Ni^{2+} consisten en mezclas de la "fase b" y del hidróxido de níquel, como se deduce de los diagramas de difracción de Rayos-X.

e) Entre 20 % Cd^{2+} - 80 % Ni^{2+} y 100 % Ni^{2+} se obtiene como única fase cristalina la del hidróxido de níquel, como además indican los análisis químicos.

DISCUSION

Cuando la obtención de los hidroxiclорuros de cadmio y níquel se lleva a cabo partiendo de disoluciones metálicas de concentración 0,7 M, se observan los siguientes resultados:

A) La fase del hidroxiclорuro I de cadmio resulta ser bastante estable, si la precipitación se realiza con el 25 % ó 50 % de Na OH, tanto a temperatura ambiente como a 70° C.

Si la adicción es del 25 % de Na OH, la sal básica sencilla de fórmula Cd OH Cl , precipita entre los términos 100 % Cd^{2+} y 75 % Cd^{2+} - 25 % Ni^{2+} , para las dos temperaturas de envejecimiento empleadas.

Para una cantidad de Na OH añadida del 50 %, este hidroxiclорuro I de cadmio, se determina únicamente en los términos 95 % Cd^{2+} - 5 % Ni^{2+} y 90 % Cd^{2+} - 10 % Ni^{2+} , si el envejecimiento tiene lugar a temperatura ambiente, no apareciendo en estas condiciones si el envejecimiento tiene lugar a 70° C.

En la síntesis de estos compuestos realizada cuando se añade 75 % de Na OH, el hidroxiclорuro I de cadmio no aparece como hidroxisal sencilla, en ninguna de las dos temperaturas de envejecimiento.

B) Se ha determinado la existencia de hidroxiclорuros dobles de cadmio y níquel, del tipo I de cadmio de fórmula general $\text{Cd}_x \text{Ni}_{1-x} \text{Cl OH}$, en un amplio margen de proporciones de los iones Cd^{2+} y Ni^{2+} , disminuyendo su estabilidad a medida que aumenta la cantidad de Na OH añadida ó cuando el envejecimiento transcurre a más alta temperatura. Así, para adicción de Na OH

del 25 % ó 50 % y envejecimiento a temperatura ambiente, la fase del hidroxiclورو I de cadmio, es estable hasta el término 30 % Cd^{2+} - 70 % Ni^{2+} , observándose, no obstante, una mayor proporción de sustitución isomórfica en la serie precipitada con el 50 % de Na OH, si se comparan términos homólogos.

Si la precipitación se realiza a 70° C, y la adic_ ción de Na OH es del 25 %, estos hidroxicloruros dobles de cadmio y níquel, aparecen entre 50 % Cd^{2+} - 50 % Ni^{2+} y 40 % Cd^{2+} - 60 % Ni^{2+} alcanzando la sustitución isomórfica de Cd^{2+} por Ni^{2+} valores comprendidos entre 40 y 55 por ciento.

Cuando la precipitación tiene lugar con 50 % de Na OH y envejecimiento a 70° C, se han determinado hidroxicloruros dobles del tipo anteriormente mencionado, entre 75 % Cd^{2+} - 25 % Ni^{2+} y 50 % Cd^{2+} - 50 % Ni^{2+} , siendo la proporción de sustitución isomórfica de Cd^{2+} por Ni^{2+} , 23 y 56 por ciento respectivamente, para los términos inicial y final.

Para una cantidad de Na OH añadida del 75 %, los hidroxicloruros dobles de cadmio y níquel, correspondientes al hidroxiclورو I de cadmio, únicamente aparecen si el envejecimiento se realiza a temperatura ambiente, mostrándose estables desde 50 % Cd^{2+} - 50 % Ni^{2+} hasta 30 % Cd^{2+} - 70 % Ni^{2+} , en los cuales la sustitución isomórfica de iones Cd^{2+} por Ni^{2+} varía entre 35 y 42 por ciento.

C) Se ha identificado el hidroxiclورو de cadmio, de composición no definida, que responde a la fórmula $\text{Cd}(\text{OH})_{2-x}\text{Cl}_x$.

Esta hidroxisal ha sido investigada anteriormente por M. Walter Levy (31), de forma que fué posible hacer el estu-

dio comparativo de sus líneas de difracción de Rayos-X, no hallándose, sin embargo, como fase única.

En el término 100 % Cd^{2+} , obtenido con 50 % de NaOH y envejecimiento a temperatura ambiente, aparece mezclada con el hidroxiclорuro I de cadmio, mientras que si para la misma temperatura, la precipitación se lleva a cabo con 75 % de Na OH, su formación resulta estar más favorecida en estas condiciones, coprecipitando con la fase $\alpha\text{-Cd}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ en el término 100 % Cd^{2+} , mientras que en los términos 95 % Cd^{2+} - 5 % Ni^{2+} y 90 % Cd^{2+} - 10 % Ni^{2+} , aparece junto al hidróxido de cadmio y la "fase b".

D) La fase $\alpha\text{-Cd}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, únicamente aparece en esta serie para el término 100 % Cd^{2+} , cuando se adiciona 75 % de Na OH y el envejecimiento transcurre a 70° C.

E) El hidroxiclорuro V de níquel, muestra en estas condiciones de síntesis una disminución de la estabilidad, habiéndose identificado sólo en el caso de que el envejecimiento ocurra a temperatura ambiente.

Si se agrega 25 % de Na OH, esta fase aparece entre 25 % Cd^{2+} - 75 % Ni^{2+} y 100 % Ni^{2+} , correspondiendo el primer término a un hidroxiclорuro doble de fórmula $\text{Cd}_{0,4}\text{Ni}_{3,1}(\text{OH})_6\text{Cl}_{1,25}\text{H}_2\text{O}$.

Cuando la adicción de Na OH es del 50 %, la fase del hidroxiclорuro V de níquel, precipita desde 15 % Cd^{2+} - 85 % Ni^{2+} hasta 100 % Ni^{2+} , siendo los tres primeros términos de estos compuestos hidroxiclорuros dobles en los que la sustitución isomórfica va desde 17,14 hasta 8,57 por ciento.

Para una cantidad de Na OH añadida del 75 %, esta

fase del hidroxidocloruro V de níquel, se forma en los términos 10 % Cd^{2+} - 90 % Ni^{2+} y 5 % Cd^{2+} - 95 % Ni^{2+} , en los cuales la sustitución isomórfica de Cd^{2+} por Ni^{2+} encontrada es la de 8,57 y 2,85 por ciento, respectivamente.

Se constata, entonces, una variación de la estabilidad de esta fase, que resulta afectada por la cantidad de NaOH añadida y por la temperatura de envejecimiento, disminuyendo la estabilidad a medida que dichas magnitudes aumentan.

F) La formación del hidróxido de níquel, como fase única, queda restringida a unos pocos términos obtenidos con el 50 % ó 75 % de Na OH, cuando se envejecen a 70° C.

En el primer caso el hidróxido de níquel aparece entre 25 % Cd^{2+} - 75 % Ni^{2+} y 100 % Ni^{2+} , mientras que si la cantidad de Na OH añadida es del 75 %, su formación se produce entre 20 % Cd^{2+} - 80 % Ni^{2+} y 100 % Ni^{2+}

T A B L A XXXVIII

% de los cationes en la disolución inicial	Fases cristalinas	% Cl ⁻	% Cd ²⁺	% Ni ²⁺	% OH ⁻	% H ₂ O	F ó r m u l a	% sust. isomórf. Cd ²⁺
100 Cd ²⁺	CdOHC1	21'37	67'77	--	10'86	--	CdOHC1	--
75 Cd ²⁺ - 25 Ni ²⁺	CdOHC1	21'37	67'77	--	10'86	--	CdOHC1	--
50 Cd ²⁺ - 50 Ni ²⁺	CdOHC1	23'41	55'67	9'69	11'23	--	Cd _{0'75} Ni _{0'25} OHC1	22
45 Cd ²⁺ - 45 Ni ²⁺	CdOHC1	23'83	52'89	11'83	11'42	--	Cd _{0'70} Ni _{0'30} OHC1	30
40 Cd ²⁺ - 60 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	-----	--
35 Cd ²⁺ - 65 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	-----	--
30 Cd ²⁺ - 70 Ni ²⁺	V de nfquel	7'17	18'20	32'09	20'65	21'86	Cd _{0'8} Ni _{2'7} (OH) ₆ Cl ₁ .2H ₂ O	22
25 Cd ²⁺ - 75 Ni ²⁺	V de nfquel	8'09	15'40	38'86	23'28	14'37	Cd _{0'6} Ni _{2'9} (OH) ₆ Cl ₁ .3'5H ₂ O	11
20 Cd ²⁺ - 80 Ni ²⁺	V de nfquel	8'77	8'35	46'50	25'25	11'13	Cd _{0'3} Ni _{3'2} (OH) ₆ Cl ₁ .2'5H ₂ O	8
15 Cd ²⁺ - 85 Ni ²⁺	V de nfquel	8'89	5'64	48'50	25'59	11'28	Cd _{0'2} Ni _{3'3} (OH) ₆ Cl ₁ .2'5H ₂ O	8
10 Cd ²⁺ - 90 Ni ²⁺	V de nfquel+III de nfquel	--	--	--	--	--	-----	--
5 Cd ²⁺ - 95 Ni ²⁺	III de nfquel+IV de nfquel	--	--	--	--	--	-----	--
100 Ni ²⁺	III de nfquel+IV de nfquel	--	--	--	--	--	-----	--

Serie 1 M. Precipitación con el 25% de NaOH y envejecimiento a temperatura ambiente.

IV.4.- SERIE 1 M.

PRECIPITACION CON 25 % DE Na OH Y ENVEJECIMIENTO A TEMPERATURA AMBIENTE (Tabla XXXVIII).

a) El estudio mediante difracción de Rayos-X, así como los análisis químicos efectuados, indican que los términos 100 % Cd^{2+} y 75 % Cd^{2+} - 25 % Ni^{2+} , corresponden al hidroxiclورو I de cadmio.

b) Los compuestos obtenidos con 50 % Cd^{2+} - 50 % Ni^{2+} y 45 % Cd^{2+} - 55 % Ni^{2+} originan difractogramas del tipo del hidroxiclورو I de cadmio, poniéndose de manifiesto mediante los resultados analíticos, que se trata de hidroxiclورuros dobles de cadmio y níquel, de fórmula $\text{Cd}_x \text{Ni}_{1-x} \text{OH Cl}$, siendo los porcentajes de sustitución isomórfica de Cd^{2+} por Ni^{2+} calculados, 25 y 30, respectivamente.

c) Los sólidos precipitados cuando las disoluciones metálicas de partida contienen 40 % Cd^{2+} - 60 % Ni^{2+} y 35 % Cd^{2+} - 65 % Ni^{2+} , muestran diagramas de Rayos-X, en los que se observan líneas de difracción del hidroxiclورو I de cadmio y del hidroxiclورو V de níquel.

d) Entre 30 % de Cd^{2+} - 70 % Ni^{2+} y 15 % Cd^{2+} - 85 % Ni^{2+} , se identifica como fase cristalina única, la del hidroxiclورو V de níquel, habiéndose determinado mediante los análisis químicos que en todos ellos tiene lugar sustitución isomórfica de Ni^{2+} por Cd^{2+} , siendo por tanto, compuestos de fórmula general $\text{Cd}_z \text{Ni}_{3,5-z} (\text{OH})_6 \text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, en los que el porcentaje de sustitución isomórfica de Ni^{2+} por Cd^{2+} está comprendido entre 22,85 y 5,71.



Fig. 27.- Mezcla de hidroxiclоруро I de cadmio y de $\text{Cd}(\text{OH})_{2-x}\text{Cl}_x$. Soluciones 0,7 M, 100 % Cd^{2+} , 50 % Na OH y envejecido a temperatura ambiente. 20.000 aumentos.

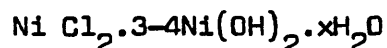


Fig. 28.- Mezcla de hidroxiclоруро V y IV de níquel. Soluciones 1M, 10 % Cd^{2+} - 90 % Ni^{2+} , 25 % Na OH y envejecimiento a temperatura ambiente. 25.000 aumentos.

e) El término precipitado a partir de 10 % Cd^{2+} - 90 % Ni^{2+} , consiste en mezcla de los hidroxiclорuros V y III de níquel.

El hidroxiclорuro III de níquel, de fórmula $\text{Ni Cl}_2 \cdot 2 \text{Ni} (\text{OH})_2 \cdot 3-4 \text{H}_2\text{O}$, ha sido estudiado anteriormente por Feitknecht (13), mostrándose en la Tabla XXXIX, las lecturas de los diagramas correspondientes, y en la figura 28, la microfotografía obtenida para esta mezcla de fases:

f) Cuando las disoluciones metálicas poseen una proporción de los iones metálicos de 5 % Cd^{2+} - 95 % Ni^{2+} y 100 % Ni^{2+} , se producen mezclas de los hidroxiclорuros III y IV de níquel. El hidroxiclорuro IV, fué asimismo investigado por Feitknecht (13), siendo la fórmula general asignada para este compuesto:



En la Tabla XL, se comparan las lecturas de los diagramas de difracción obtenidos experimentalmente y los existentes en la Bibliografía, para estos dos diferentes hidroxiclорuros, apareciendo en la figura 29, las microfotografías obtenidas de estas dos fases.

TABLA XXXIX

Hidroxiclорuro V de
níquel, datos de
Feitknecht

Hidroxiclорuro V +
III de níquel

Hidroxiclорuro III de
níquel, datos de
Feitknecht

d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0
8,11	FFF	8,11	FFF	5,50	FFF
4,03	d	5,49	FF	2,92	FF
2,64	FFF	4,04	d	2,46	FFF
2,35	d	2,92	F	1,92	d
2,01	d	2,64	FF	1,82	d
1,53	FFF	2,46	d	1,57	FFF
1,44	d	2,35	F	1,30	d
1,32	d	1,92	FF	1,37	d
		1,58	FF	1,32	d
		1,53	FF	1,22	d
				1,18	d
				1,09	d
				1,03	d
				1,02	d
				0,96	d
				0,91	d
				0,90	d

TABLA XL

Hidroxiclоруро II de
níquel, datos de
Feitknecht

<u>d</u>	<u>I/I₀</u>
5,50	FFF
2,92	FF
2,46	FFF
1,92	d
1,82	d
1,57	FFF
1,30	d
1,37	d
1,32	d
1,22	d
1,18	d
1,09	d
1,03	d
1,02	d
0,96	d
0,91	d
0,90	d

Hidroxiclоруро II + IV
de níquel

<u>d</u>	<u>I/I₀</u>
7,42	FFF
5,50	FF
4,16	FF
2,91	F
2,96	d
2,63	F
2,45	FF
2,40	FF
1,58	FF

Hidroxiclоруро IV
de níquel, datos
de Feitknecht

<u>d</u>	<u>I/I₀</u>
7,41	FFF
4,16	FF
3,81	d
3,36	d
2,97	d
2,63	FF
2,40	FFF
2,19	d
1,93	d
1,85	d
1,70	d
1,64	d
1,51	d
1,43	d
1,32	d

T A B L A XLI

% de los cationes en la disolución inicial	Fases cristalinas	% Cl ⁻	% Cd ²⁺	% Ni ²⁺	% OH ⁻	% H ₂ O	F ó r m u l a s	% su- s
100 Cd ²⁺	CdOHC1	21'37	67'77	--	10'86	--	CdOHC1	
75 Cd ²⁺ - 25 Ni ²⁺	CdOHC1	23'83	52'90	11'84	11'43	--	Cd _{0,70} Ni _{0,30} OHC1	3
50 Cd ²⁺ - 50 Ni ²⁺	CdOHC1	26'73	33'89	26'56	12'82	--	Cd _{0,40} Ni _{0,60} OHC1	6
45 Cd ²⁺ - 55 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	-----	
40 Cd ²⁺ - 60 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	-----	
35 Cd ²⁺ - 65 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	-----	
30 Cd ²⁺ - 70 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	-----	
25 Cd ²⁺ - 75 Ni ²⁺	V de nfquel+III de nfquel	--	--	--	--	--	-----	
20 Cd ²⁺ - 80 Ni ²⁺	V de nfquel+III de nfquel	--	--	--	--	--	-----	
15 Cd ²⁺ - 85 Ni ²⁺	V de nfquel+III de nfquel	--	--	--	--	--	-----	
10 Cd ²⁺ - 90 Ni ²⁺	V de nfquel+III de nfquel	--	--	--	--	--	-----	
5 Cd ²⁺ - 95 Ni ²⁺	V de nfquel+III de nfquel	--	--	--	--	--	-----	
100 Ni ²⁺	V de nfquel+III de nfquel	--	--	--	--	--	-----	

Serie 1 M. Precipitación con el 25% de NaOH y envejecimiento a 70°C.

PRECIPITACION CON EL 25 % DE Na OH Y ENVEJECIMIENTO A 70° C. (Tabla XLI).

a) Si la disolución metálica de partida contiene 100 % Cd^{2+} , se obtiene el hidroxiclорuro I de cadmio.

b) Entre 75 % Cd^{2+} - 25 % Ni^{2+} y 50 % Cd^{2+} - 50% Ni^{2+} , precipitan compuestos de la misma fase cristalina que el hidroxiclорuro I de cadmio, poniéndose de manifiesto mediante los análisis químicos, que existen en ellos sustitución isomórfica de Cd^{2+} por Ni^{2+} , variando ésta entre 30 y 60 por ciento.

c) Desde 45 % Cd^{2+} - 55 % Ni^{2+} y hasta 30 % Cd^{2+} - 70 % Ni^{2+} , se producen sólidos en los que coexisten las fases del hidroxiclорuro I de cadmio y del hidroxiclорuro V de níquel, como se deduce de las lecturas de sus diagramas de difracción de Rayos-X, y de las observaciones realizadas al microscopio electrónico.

d) Los términos que van desde 25 % Cd^{2+} - 75 % Ni^{2+} hasta 100 % Ni^{2+} , consisten en mezclas de los hidroxiclорuros V y III de níquel, de acuerdo con los estudios roentgenográficos y microscópicos verificados.

T A B L A XLII

% de los cationes en la disolución inicial	Fases cristalinas	% Cl ⁻	% Cd ²⁺	% Ni ²⁺	% OH ⁻	% H ₂ O	F ó r m u l a s	% sust isom
100 Cd ²⁺	CdOHC1	21'37	67'77	--	10'86	--	CdOHC1	
75 Cd ²⁺ - 25 Ni ²⁺	CdOHC1	22'92	58'87	7'22	10'99	--	Cd _{0'81} Ni _{0'19} OHC1	1
50 Cd ²⁺ - 50 Ni ²⁺	CdOHC1	25'19	43'94	18'79	12'09	--	Cd _{0'55} Ni _{0'45} OHC1	4
45 Cd ²⁺ - 55 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	-----	
40 Cd ²⁺ - 60 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	-----	
35 Cd ²⁺ - 65 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	-----	
30 Cd ²⁺ - 70 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	-----	
25 Cd ²⁺ - 75 Ni ²⁺	V de nfquel	8'54	13'55	42'48	24'59	10'84	Cd _{0'15} Ni _{3'0} (OH) _{6'2'5} H ₂ O	1
20 Cd ²⁺ - 80 Ni ²⁺	V de nfquel	8'47	10'74	43'51	24'38	12'90	Cd _{0'4} Ni _{3'1} (OH) _{6'3} H ₂ O	1
15 Cd ²⁺ - 85 Ni ²⁺	V de nfquel	8'69	5'51	47'53	25'03	13'24	Cd _{0'2} Ni _{3'3} (OH) _{6'3} H ₂ O	
10 Cd ²⁺ - 90 Ni ²⁺	V de nfquel+III de nfquel	--	--	--	--	--	-----	
5 Cd ²⁺ - 95 Ni ²⁺	V de nfquel+III de nfquel	--	--	--	--	--	-----	
100 Ni ²⁺	V de nfquel+III de nfquel	--	--	--	--	--	-----	

Serie 1 M. Precipitación con el 50% de NaOH y envejecimiento a temperatura ambiente.

PRECIPITACION CON EL 50 % DE Na OH Y ENVEJECIMIENTO A TEMPERATURA AMBIENTE. (Tabla XLII):

a) Cuando la disolución metálica de partida contiene 100 % Cd^{2+} , precipita el hidroxiclорuro I de cadmio, de fórmula Cd OH Cl .

b) Entre 75 % Cd^{2+} - 25 % Ni^{2+} y 50 % Cd^{2+} - 50 % Ni^{2+} , se originan hidroxiclорuros dobles de cadmio y níquel correspondientes a la fase del hidroxiclорuro I de cadmio, habiéndose determinado que los límites de sustitución isomórfica de Cd^{2+} por Ni^{2+} oscilan entre 19 y 45 por ciento, respectivamente.

c) Los términos que van desde 45 % Cd^{2+} - 55 % Ni^{2+} hasta 30 % Cd^{2+} - 70 % Ni^{2+} , han sido identificados como mezclas del hidroxiclорuro I de cadmio e hidroxiclорuro V de níquel, según indican los diagramas de difracción de Rayos-X.

d) Si las disoluciones iniciales contienen proporciones de los iones metálicos que van desde 25 % Cd^{2+} - 75 % Ni^{2+} hasta 15 % Cd^{2+} - 85 % Ni^{2+} , se obtienen hidroxiclорuros dobles de cadmio y níquel, del tipo del hidroxiclорuro V de níquel, que pueden ser expresados mediante la fórmula $\text{Cd}_z \text{Ni}_{3,5-z}(\text{OH})_6 \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ estando z comprendido entre 14,28 y 5,71.

e) Los sólidos formados a partir de 10 % Cd^{2+} - 90 % Ni^{2+} y hasta 100 % Ni^{2+} consisten en mezclas de los hidroxiclорuros V y III de níquel, tal como ponen de manifiesto los estudios roentgenográficos y microscópicos realizados para estos términos.

T A B L A XLIII

% de los cationes en la disolución inicial	Fases cristalinas	% Cl ⁻	% Cd ²⁺	% Ni ²⁺	% OH ⁻	% H ₂ O	F ó r m u l a s	% su is
100 Cd ²⁺	CdOHC1	21'37	67'77	--	10'86	--	CdOHC1	
95 Cd ²⁺ - 5 Ni ²⁺	CdOHC1 + fase b	--	--	--	--	--	----	
90 Cd ²⁺ - 10 Ni ²⁺	CdOHC1 + fase b	--	--	--	--	--	----	
85 Cd ²⁺ - 15 Ni ²⁺	CdOHC1 + fase b	--	--	--	--	--	----	
80 Cd ²⁺ - 20 Ni ²⁺	CdOHC1 + fase b	--	--	--	--	--	----	
75 Cd ²⁺ - 25 Ni ²⁺	CdOHC1 + fase b	--	--	--	--	--	----	
70 Cd ²⁺ - 30 Ni ²⁺	CdOHC1 + fase b	--	--	--	--	--	----	
65 Cd ²⁺ - 35 Ni ²⁺	CdOHC1 + fase b	--	--	--	--	--	----	
60 Cd ²⁺ - 40 Ni ²⁺	CdOHC1 + fase b	--	--	--	--	--	----	
55 Cd ²⁺ - 45 Ni ²⁺	CdOHC1 + fase b	--	--	--	--	--	----	
50 Cd ²⁺ - 50 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	----	
45 Cd ²⁺ - 55 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	----	
40 Cd ²⁺ - 60 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	----	
35 Cd ²⁺ - 65 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	----	
30 Cd ²⁺ - 70 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	----	
25 Cd ²⁺ - 75 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	----	
20 Cd ²⁺ - 80 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	----	
15 Cd ²⁺ - 85 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	----	
10 Cd ²⁺ - 90 Ni ²⁺	V de nfquel + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	----	
5 Cd ²⁺ - 95 Ni ²⁺	V de nfquel + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	----	
100 Ni ²⁺	V de nfquel + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	----	

Serie 1 M. Precipitación con el 50% de NaOH y envejecimiento a 70°C.

PRECIPITACION CON EL 50 % DE Na OH Y ENVEJECIMIENTO A 70° C. (Tabla XLIII).

a) El término 100 % Cd^{2+} , fué identificado mediante difracción de Rayos-X, como el hidroxiclورو I de cadmio, que asimismo confirman los resultados de los análisis químicos.

b) Cuando las disoluciones metálicas de partida poseen proporciones de los iones que van desde 95 % Cd^{2+} - 5 % Ni^{2+} , hasta 55 % Cd^{2+} - 45 % Ni^{2+} , los sólidos precipitados originan difractogramas en los que aparecen líneas características del hidroxiclورو I de cadmio y de la "fase b".

c) La precipitación de los términos comprendidos entre 50 % Cd^{2+} - 50 % Ni^{2+} y 15 % Cd^{2+} - 85 % Ni^{2+} conduce a la formación de sólidos en los que coexisten las fases del hidroxiclورو I de cadmio e hidroxiclورو V de níquel.

d) Los diagramas de difracción de los términos formados a partir de 10 % Cd^{2+} - 90 % Ni^{2+} hasta 100 % Ni^{2+} , revelan la existencia de fases mezcladas correspondientes al hidroxiclورو V de níquel e hidróxido de níquel.

T A B L A XLIV

% de los cationes en la disolución inicial	Fases cristalinas	% Cl ⁻	% Cd ²⁺	% Ni ²⁺	% OH ⁻	% H ₂ O	Fórmulas	% sus- tancia
100 Cd ²⁺	CdOHCl + Cd(OH) _{2-x} Cl ^x	--	--	--	--	--	----	
95 Cd ²⁺ - 5 Ni ²⁺	α-Cd ₂ (OH) ₃ Cl + CdOHCl + Cd(OH) _{2-x} Cl ^x	--	--	--	--	--	----	
90 Cd ²⁺ - 10 Ni ²⁺	α-Cd ₂ (OH) ₃ Cl + CdOHCl + Cd(OH) _{2-x} Cl ^x	--	--	--	--	--	----	
85 Cd ²⁺ - 15 Ni ²⁺	CdOHCl + fase b	--	--	--	--	--	----	
80 Cd ²⁺ - 20 Ni ²⁺	fase b	10'93	62'75	7'97	18'35	--	Cd _{1'81} Ni _{0'44} (OH) _{3'5} Cl	
75 Cd ²⁺ - 25 Ni ²⁺	fase b	10'97	62'27	8'35	18'41	--	Cd _{1'79} Ni _{0'46} (OH) _{3'5} Cl	
70 Cd ²⁺ - 30 Ni ²⁺	fase b	11'02	61'53	8'94	18'54	--	Cd _{1'76} Ni _{0'49} (OH) _{3'5} Cl	
65 Cd ²⁺ - 35 Ni ²⁺	fase b	11'05	61'27	9'15	18'53	--	Cd _{1'75} Ni _{0'50} (OH) _{3'5} Cl	
60 Cd ²⁺ - 40 Ni ²⁺	fase b	11'11	60'52	9'75	18'62	--	Cd _{1'72} Ni _{0'53} (OH) _{3'5} Cl	
55 Cd ²⁺ - 45 Ni ²⁺	fase b	11'14	60'03	10'14	18'69	--	Cd _{1'70} Ni _{0'55} (OH) _{3'5} Cl	
50 Cd ²⁺ - 50 Ni ²⁺	fase b	11'20	59'26	10'76	18'78	--	Cd _{1'67} Ni _{0'58} (OH) _{3'5} Cl	
45 Cd ²⁺ - 55 Ni ²⁺	CdOHCl + fase b + V de nfqueI	--	--	--	--	--	----	
40 Cd ²⁺ - 60 Ni ²⁺	CdOHCl + fase b + V de nfqueI	--	--	--	--	--	----	
35 Cd ²⁺ - 65 Ni ²⁺	CdOHCl + fase b + V de nfqueI	--	--	--	--	--	----	
30 Cd ²⁺ - 70 Ni ²⁺	CdOHCl + fase b + V de nfqueI	--	--	--	--	--	----	
25 Cd ²⁺ - 75 Ni ²⁺	fase b + CdOHCl + V de nfqueI	--	--	--	--	--	----	
20 Cd ²⁺ - 80 Ni ²⁺	CdOHCl + V de nfqueI	--	--	--	--	--	----	
15 Cd ²⁺ - 85 Ni ²⁺	CdOHCl + V de nfqueI	--	--	--	--	--	----	
10 Cd ²⁺ - 90 Ni ²⁺	V de nfqueI	8'86	11'22	45'45	25'48	8'99	Cd _{0'4} Ni _{3'1} (OH) ₆ Cl ₂ ·2H ₂ O	11'28
5 Cd ²⁺ - 95 Ni ²⁺	V de nfqueI	8'89	5'63	48'59	25'58	11'28	Cd _{0'2} Ni _{3'2} (OH) ₆ Cl ₂ ·2'5H ₂ O	9'35
100 Ni ²⁺	V de nfqueI	9'21	--	53'39	28'05	9'35	Cl ₂ Ni ₆ Ni(OH) ₂ ·4H ₂ O	

Serie 1 M. Precipitación con el 75% de NaOH y envejecimiento a temperatura ambiente.

PRECIPITACION CON EL 75 % DE Na OH Y ENVEJECIMIENTO A TEMPERATURA AMBIENTE. (Tabla XLIV).

a) Los términos comprendidos entre 100 % Cd^{2+} y 85 % Cd^{2+} - 15 % Ni^{2+} , fueron identificados como mezclas de diversos hidroxiclорuros. Así el término 100 % Cd^{2+} , consiste en una mezcla de hidroxiclорuro I de cadmio y el de hidroxiclорuro de composición variable, cuya fórmula puede expresarse mediante $\text{Cd}(\text{OH})_{2-x}\text{Cl}_x$

En los términos 95 % Cd^{2+} - 5 % Ni^{2+} y 90 % Cd^{2+} - 10 % Ni^{2+} , coexisten tres fases distintas, correspondientes al α - $\text{Cd}(\text{OH})_3\text{Cl}$, hidroxiclорuro I de cadmio y la fase de composición variable $\text{Cd}(\text{OH})_{2-x}\text{Cl}_x$, mientras que en el término 85 % Cd^{2+} - 15 % Ni^{2+} , se determinan líneas características del hidroxiclорuro I de cadmio y de la "fase b".

b) Entre 80 % Cd^{2+} - 20 % Ni^{2+} y 50 % Cd^{2+} - 50 % Ni^{2+} , aparece como fase cristalina única, la denominada "fase b", de fórmula general $\text{Cd}_y\text{Ni}_{2,25-y}(\text{OH})_{3,5}\text{Cl}$, tomando los valores comprendidos entre 1,81 y 1,67, para el primero y último término, respectivamente.

c) Desde 45 % Cd^{2+} - 55 % Ni^{2+} y hasta 25 % Cd^{2+} - 75 % Ni^{2+} , precipitan sólidos en los que se identifican las fases correspondientes al hidroxiclорuro I de cadmio, "fase b" e hidroxiclорuro V de níquel, según revelan los análisis roentgenográficos de las muestras.

d) Los términos 20 % Cd^{2+} - 80 % Ni^{2+} y 15 % Cd^{2+} - 85 % Ni^{2+} , resultan ser mezcla del hidroxiclорuro I de cadmio e hidroxiclорuro V de níquel.

e) Si las disoluciones de partida poseen proporciones de los iones comprendidas entre 10 % Cd^{2+} - 90 % Ni^{2+} y 100 % Ni^{2+} , aparecen sólidos del tipo del hidroxiclорuro V de níquel . Los datos analíticos de estos compuestos muestran que los términos 10 % Cd^{2+} - 90 % Ni^{2+} y 5 % Cd^{2+} - 95 % Ni^{2+} son hidroxiclорuros dobles de cadmio y níquel, de fórmulas $\text{Cd}_{0,4}\text{Ni}_{3,1}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cd}_{0,3}\text{Ni}_{3,2}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$, mientras que el término 100 % Ni^{2+} , corresponde a la hidroxisal sencilla, de composición $\text{Cl}_2 \text{Ni} \cdot 6 \text{Ni} (\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

T A B L A XLV

% de los cationes en la disolución inicial	Fases cristalinas	% Cl ⁻	% Cd ²⁺	% Ni ²⁺	% OH ⁻	% H ₂ O	Fórmulas
100 Cd ²⁺	α -Cd ₂ (OH) ₃ Cl+Cd(OH) _{2-x} Cl ^x	--	--	--	--	--	----
95 Cd ²⁺ - 5 Ni ²⁺	α -Cd ₂ (OH) ₃ Cl+Cd(OH) _{2-x} Cl ^x	--	--	--	--	--	----
90 Cd ²⁺ - 10 Ni ²⁺	α -Cd ₂ (OH) ₃ Cl+fase b+CdOHC1	--	--	--	--	--	----
85 Cd ²⁺ - 15 Ni ²⁺	fase b	10'97	62'60	8'18	18'25	--	Cd _{1'80} Ni _{0'45} (OH) _{3'5} Cl
80 Cd ²⁺ - 20 Ni ²⁺	fase b	11'00	62'11	8'56	18'31	--	Cd _{1'78} Ni _{0'47} (OH) _{3'5} Cl
75 Cd ²⁺ - 25 Ni ²⁺	fase b	11'05	61'27	9'15	18'53	--	Cd _{1'75} Ni _{0'50} (OH) _{3'5} Cl
50 Cd ²⁺ - 50 Ni ²⁺	fase b	11'11	60'52	9'75	18'62	--	Cd _{1'72} Ni _{0'53} (OH) _{3'5} Cl
45 Cd ²⁺ - 55 Ni ²⁺	fase b + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	----
40 Cd ²⁺ - 60 Ni ²⁺	fase b + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	----
35 Cd ²⁺ - 65 Ni ²⁺	fase b + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	----
30 Cd ²⁺ - 70 Ni ²⁺	fase b + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	----
25 Cd ²⁺ - 75 Ni ²⁺	fase b + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	----
20 Cd ²⁺ - 80 Ni ²⁺	fase b + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	----
15 Cd ²⁺ - 85 Ni ²⁺	fase b + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	----
10 Cd ²⁺ - 90 Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	--	--	63'32	36'68	--	Ni(OH) ₂
5 Cd ²⁺ - 95 Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	--	--	63'32	36'68	--	Ni(OH) ₂
100 Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	--	--	63'32	36'68	--	Ni(OH) ₂

Serie 1 M. Precipitación con el 75% de NaOH y envejecimiento a 70°C.

PRECIPITACION CON EL 75 % DE Na OH Y ENVEJECIMIENTO A 70° C. (Tabla XLV).

a) Entre 100 % Cd^{2+} y 90 % Cd^{2+} - 10 % Ni^{2+} precipitan fases mezcladas de diferentes hidroxisales. Así, los primeros términos, 100 % Cd^{2+} y 95 % Cd^{2+} - 5 % Ni^{2+} , corresponden a mezclas de los hidroxicloruros de cadmio, $\alpha\text{-Cd}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ y $\text{Cd}(\text{OH})_{2-x}\text{Cl}_x$, mientras que los difractogramas obtenidos para el término 90 % Cd^{2+} - 10 % Ni^{2+} , revelan la existencia en el mismo, de $\alpha\text{-Cd}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, "fase b" e hidroxicloruro I de cadmio.

b) Desde 85 % Cd^{2+} - 15 % Ni^{2+} hasta 50 % Cd^{2+} - 50 % Ni^{2+} , precipitan compuestos del tipo de la "fase b". Estos hidroxicloruros de cadmio y níquel, de composición variable, responden a la fórmula $\text{Cd}_y\text{Ni}_{2,25-y}(\text{OH})_{3,5}\text{Cl}$, cuando y está comprendido entre 1,80 y 1,72.

c) Los análisis roentgenográficos de los compuestos precipitados, a partir de disoluciones metálicas comprendidas entre 45 % Cd^{2+} - 55 % Ni^{2+} y 15 % Cd^{2+} - 85 % Ni^{2+} , indican coexistencia de la "fase b" e hidróxido de níquel.

d) Los términos 10 % Cd^{2+} - 90 % Ni^{2+} , 5 % Cd^{2+} - 95 % Ni^{2+} y 100 % Ni^{2+} , conducen a la formación del $\text{Ni}(\text{OH})_2$, como ponen de manifiesto los datos analíticos y de Rayos-X de los mismos.

DISCUSION

La precipitación de hidroxiclорuros dobles de cadmio y níquel, a partir de disoluciones de sus cloruros metálicos de concentración 1 M, adicionando Na OH 2 M, conduce a establecer lo siguiente:

A) La fase del hidroxiclорuro I de cadmio, experimenta una disminución de la estabilidad, cuando se incrementa la cantidad de Na OH añadida para su obtención, ó cuando el envejecimiento transcurre a más alta temperatura.

Se observa, por otra parte, que la formación de hidroxiclорuros dobles de estos dos cationes, mediante sustitución isomórfica de Cd^{2+} por Ni^{2+} , está favorecida si el envejecimiento tiene lugar a 70° C.

Cuando la precipitación se realiza con el 25 % de Na OH y envejecimiento a temperatura ambiente, esta fase es estable entre 100 % Cd^{2+} y 45 % Cd^{2+} - 55 % Ni^{2+} , habiéndose determinado en los términos 50 % Cd^{2+} - 50 % Ni^{2+} y 45 % Cd^{2+} - 55 % Ni^{2+} proporciones de sustitución isomórfica de Cd^{2+} por Ni^{2+} , que alcanzan el 25 y 30 por ciento, respectivamente. Si para la misma cantidad de Na OH añadida el envejecimiento se realiza a 70° C, la fase del hidroxiclорuro I de cadmio es estable entre 100 % Cd^{2+} y 50 % Cd^{2+} - 50 % Ni^{2+} , determinándose en estas condiciones un sensible aumento de las cantidades de Ni^{2+} en los sólidos, siendo la sustitución isomórfica de Cd^{2+} por Ni^{2+} en los términos 75 % Cd^{2+} - 25 % Ni^{2+} y 50 % Cd^{2+} - 50 % Ni^{2+} de 30 y 60 por ciento.

Si se adiciona el 50 % de Na OH y el envejecimiento tiene lugar a temperatura ambiente, el hidroxiclورو I de cadmio, aparece desde 100 % Cd^{2+} hasta 50 % Cd^{2+} - 50 % Ni^{2+} , poniéndose de manifiesto la existencia de hidroxicloruros dobles de fórmula $\text{Cd}_x \text{Ni}_{1-x} \text{OH Cl}$, a partir del término 75 % Cd^{2+} - 25 % Ni^{2+} estando x comprendido entre 0,81 y 0,55, mientras que con envejecimiento a 70° C, únicamente se obtiene en el término 100 % Cd^{2+} que corresponde a la fase cristalina única de la hidroxisal sencilla.

No se produce esta fase, sin embargo, cuando se agrega el 75 % de Na OH, en ninguna de las dos temperaturas empleadas.

B) Se ha identificado el hidroxiclورو de cadmio de composición variable $\text{Cd} (\text{OH})_{2-x} \text{Cl}_x$, cuando la síntesis de los compuestos se lleva a cabo mediante adicción de 75 % de Na OH, tanto con envejecimiento a temperatura ambiente como a 70° C.

Esta hidroxisal, no aparece en ningún caso como fase única, sino mezclada con otras sales básicas de cadmio, en los términos más ricos en este catión.

C) La formación del hidroxiclورو de cadmio α - $\text{Cd}_2 (\text{OH})_3 \text{Cl}$, se determina solamente si se agrega el 75 % de Na OH, coexistiendo siempre con el hidroxiclورو de composición variable $\text{Cd} (\text{OH})_{2-x} \text{Cl}_x$, en los términos en que éste aparece.

D) Los hidroxicloruros dobles de cadmio y níquel correspondientes a la "fase b", muestran en estas condiciones de obtención pequeños márgenes de estabilidad, precipitando como fase única sólo cuando la cantidad de Na OH añadida es del 75 %.

En la serie envejecida a temperatura ambiente, se obtiene entre los términos $80 \% \text{Cd}^{2+} - 20 \% \text{Ni}^{2+}$ y $50 \% \text{Cd}^{2+} - 50 \% \text{Ni}^{2+}$, siendo las fórmulas establecidas para estos compuestos: $\text{Cd}_{1,81} \text{Ni}_{0,44} (\text{OH})_{3,5} \text{Cl}$ y $\text{Cd}_{1,67} \text{Ni}_{0,58} (\text{OH})_{3,5} \text{Cl}$, respectivamente, mientras que si el envejecimiento transcurre a 70°C , aparece entre $85 \% \text{Cd}^{2+} - 15 \% \text{Ni}^{2+}$ y $50 \% \text{Cd}^{2+} - 50 \% \text{Ni}^{2+}$, cuyas composiciones pueden expresarse mediante $\text{Cd}_y \text{Ni}_{2,25-y} (\text{OH})_{3,5} \text{Cl}$, adquiriendo y valores entre 1,80 y 1,72.

E) Se ha puesto de manifiesto la existencia de la fase del hidroxiclورو V de níquel en los términos ricos en ion Ni^{2+} , que han sido envejecidos a temperatura ambiente.

Si la adicción de Na OH es del 25 %, esta fase precipita entre $30 \% \text{Cd}^{2+} - 70 \% \text{Ni}^{2+}$ y $15 \% \text{Cd}^{2+} - 85 \% \text{Ni}^{2+}$, dando lugar a hidroxiclورuros dobles de cadmio y níquel, de fórmula general $\text{Cd}_z \text{Ni}_{3,5-z} (\text{OH})_6 \text{Cl} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, variando z entre 0,8 y 0,2.

Cuando la cantidad de Na OH añadida es del 50 %, esta fase aparece desde $25 \% \text{Cd}^{2+} - 75 \% \text{Ni}^{2+}$ hasta $15 \% \text{Cd}^{2+} - 85 \% \text{Ni}^{2+}$, tomando z valores comprendidos entre 0,5 y 0,2.

La precipitación realizada con el 75 % de Na OH, conduce a la formación de compuestos correspondientes al hidroxiclورو V de níquel entre $10 \% \text{Cd}^{2+} - 90 \% \text{Ni}^{2+}$ y $100 \% \text{Ni}^{2+}$, siendo los dos primeros términos hidroxiclورuros dobles de fórmulas $\text{Cd}_{0,4} \text{Ni}_{3,1} (\text{OH})_6 \text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cd}_{0,2} \text{Ni}_{3,3} (\text{OH})_6 \text{Cl} \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$, mientras que el término obtenido con el 100 % Ni^{2+} , origina la hidroxisal sencilla.

F) Ha sido posible determinar, mediante difracción de Rayos-X, la formación de los hidroxiclورuros III y IV de

níquel, de fórmulas $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Ambas hidroxisales, poseen estructuras en láminas dobles, habiendo asignado Feitknecht (13) unos espaciados basales para las mismas de $10,278 \text{ \AA}$ y $7,41 \text{ \AA}$, respectivamente.

En las condiciones operatorias empleadas no aparecen en ningún término como fases únicas, sino mezcladas entre sí ó con el hidroxiclорuro V de níquel.

G) El hidróxido de níquel se muestra en esta serie como una fase poco estable, que sólo tiene existencia en los términos que van desde 10 % Cd^{2+} - 90 % Ni^{2+} hasta 100 % Ni^{2+} , cuando la cantidad de Na OH añadida es del 75 %, y el envejecimiento se verifica a 70°C .

T A B L A XLVI

% de los cationes en la disolución inicial	Fases cristalinas	% Cl ⁻	% Cd ²⁺	% Ni ²⁺	% OH ⁻	% H ₂ O	Fórmulas	%
100 Cd ²⁺	CdOHCl	21'50	68'18	--	10'32	--	CdOHCl	
75 Cd ²⁺ - 25 Ni ²⁺	CdOHCl	22'86	59'39	6'80	10'95	--	Cd _{0'82} Ni _{0'18} OHCl	
50 Cd ²⁺ - 50 Ni ²⁺	CdOHCl	23'00	58'34	7'62	11'04	--	Cd _{0'80} Ni _{0'20} OHCl	
45 Cd ²⁺ - 55 Ni ²⁺	CdOHCl	23'35	56'99	8'46	11'20	--	Cd _{0'77} Ni _{0'23} OHCl	
40 Cd ²⁺ - 60 Ni ²⁺	CdOHCl	23'49	55'12	10'12	11'27	--	Cd _{0'74} Ni _{0'26} OHCl	
35 Cd ²⁺ - 65 Ni ²⁺	CdOHCl + V de nfquel	--	--	--	--	--	----	
30 Cd ²⁺ - 70 Ni ²⁺	CdOHCl + V de nfquel	--	--	--	--	--	----	
25 Cd ²⁺ - 75 Ni ²⁺	V de nfquel	8'66	10'98	44'45	24'92	10'99	ClNi _{3'1} Cd _{0'4} (OH) ₆ ·2'5H ₂ O	
20 Cd ²⁺ - 80 Ni ²⁺	V de nfquel	8'69	5'51	47'52	25'03	13'24	ClNi _{3'3} Cd _{0'2} (OH) ₆ ·3H ₂ O	
15 Cd ²⁺ - 85 Ni ²⁺	V de nfquel + IV de nfquel	--	--	--	--	--	----	
10 Cd ²⁺ - 90 Ni ²⁺	V + IV + III de nfquel	--	--	--	--	--	----	
5 Cd ²⁺ - 95 Ni ²⁺	III + IV de nfquel	--	--	--	--	--	----	
100 Ni ²⁺	III + IV de nfquel	--	--	--	--	--	----	

Serie 2 M. Precipitación con el 25% de NaOH y envejecimiento a temperatura ambiente.

PRECIPITACION CON EL 25 % DE Na OH Y ENVEJECIMIENTO A TEMPERATURA AMBIENTE. (Tabla XLVI).

a) Entre los términos $100 \% \text{Cd}^{2+}$ y $40 \% \text{Cd}^{2+}$ - $60 \% \text{Ni}^{2+}$, se obtienen compuestos del tipo del hidroxiclورو I de cadmio.

Los resultados de los análisis químicos de estos sólidos, indican que a partir del $75 \% \text{Cd}^{2+}$ - $25 \% \text{Ni}^{2+}$ hasta $40 \% \text{Cd}^{2+}$ - $60 \% \text{Ni}^{2+}$, se originan hidroxicloruros dobles de fórmula $\text{Cd}_x \text{Ni}_{1-x} \text{OH Cl}$, en los que el porcentaje de sustitución isomórfica de Cd^{2+} por Ni^{2+} , está comprendido entre 18 y 26, respectivamente.

b) En los términos $35 \% \text{Cd}^{2+}$ - $65 \% \text{Ni}^{2+}$ y $30 \% \text{Cd}^{2+}$ - $70 \% \text{Ni}^{2+}$, existe mezcla de las fases del hidroxiclورو I de cadmio e hidroxiclورو V de níquel.

c) Cuando las disoluciones de partida contienen $25 \% \text{Cd}^{2+}$ - $75 \% \text{Ni}^{2+}$ y $20 \% \text{Cd}^{2+}$ - $80 \% \text{Ni}^{2+}$, se originan hidroxicloruros dobles de cadmio y níquel, del tipo del hidroxiclورو V de níquel, siendo las fórmulas determinadas para estos compuestos $\text{Cd}_{0,4} \text{Ni}_{3,1} (\text{OH})_6 \text{Cl} \cdot 2,5 \text{H}_2 \text{O}$ y $\text{Cd}_{0,2} \text{Ni}_{3,3} (\text{OH})_6 \text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2 \text{O}$.

d) Desde $15 \% \text{Cd}^{2+}$ - $85 \% \text{Ni}^{2+}$ hasta $100 \% \text{Ni}^{2+}$, precipitan sólidos que son mezclas de distintas hidroxisales de níquel, no observándose en ningún término la formación de fases únicas.

Así, en el término 15 % Cd^{2+} - 85 % Ni^{2+} , coexisten las fases de los hidroxiclорuros V y IV de níquel, como se deduce de la comparación de su diagrama de difracción, y los publicados en la Bibliografía, mostrados en la Tabla XLVII.

Si la disolución metálica inicial posee una proporción de los iones de 10 % Cd^{2+} - 90 % Ni^{2+} , el análisis roentgenográfico del sólido formado, revela mezcla de las fases correspondientes a los hidroxiclорuros V, IV y III de níquel.

Los términos 5 % Cd^{2+} - 95 % Ni^{2+} y 100 % Ni^{2+} , consisten en mezclas de los hidroxiclорuros III y IV de níquel.

TABLA XLVII

Hidroxiclорuro IV de
niquel, datos de
Feitknecht

Hidroxiclорuros
IV + V de niquel

Hidroxiclорuro V de
niquel, datos de Feit
knecht

<u>d</u>	<u>I/I₀</u>	<u>d</u>	<u>I/I₀</u>	<u>d</u>	<u>I/I₀</u>
7,41	FFF	8,09	FF	8,11	FFF
4,16	FF	7,40	FF	4,03	d
3,81	d	4,16	FF	2,64	FFF
3,36	d	4,04	d	2,35	d
2,97	d	2,64	FFF	2,01	d
2,63	FF	2,40	FFF	1,53	FFF
2,40	FFF	2,35	d	1,44	d
2,19	d	1,54	F	1,32	d
1,93	d	1,45	dd		
1,85	d	1,31	ddd		
1,70	d				
1,64	d				
1,51	d				
1,43	d				
1,32	d				

T A B L A XLVIII

% de los cationes en la disolución inicial	Fases cristalinas	% Cl ⁻	% Cd ²⁺	% Ni ²⁺	% OH ⁻	% H ₂ O	Fórmulas	%
100 Cd ²⁺	CdOHC1	21'37	67'77	--	10'86	--	CdOHC1	
75 Cd ²⁺ - 25 Ni ²⁺	CdOHC1	22'61	60'93	5'61	10'85	--	Cd _{0'85} Ni _{0'15} OHC1	
50 Cd ²⁺ - 50 Ni ²⁺	CdOHC1	23'59	54'57	10'54	11'30	--	Cd _{0'73} Ni _{0'27} OHC1	
45 Cd ²⁺ - 55 Ni ²⁺	CdOHC1	23'84	52'90	11'84	11'42	--	Cd _{0'70} Ni _{0'30} OHC1	
40 Cd ²⁺ - 60 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	----	
35 Cd ²⁺ - 65 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	----	
30 Cd ²⁺ - 70 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	----	
25 Cd ²⁺ - 75 Ni ²⁺	V + III de nfquel	--	--	--	--	--	----	
20 Cd ²⁺ - 80 Ni ²⁺	V + III de nfquel	--	--	--	--	--	----	
15 Cd ²⁺ - 85 Ni ²⁺	V + III de nfquel	--	--	--	--	--	----	
10 Cd ²⁺ - 90 Ni ²⁺	V + III de nfquel	--	--	--	--	--	----	
5 Cd ²⁺ - 95 Ni ²⁺	III + II de nfquel	--	--	--	--	--	----	
100 Ni ²⁺	III + II de nfquel	--	--	--	--	--	----	

Serie 2 M. Precipitación con el 25% de NaOH y envejecimiento a 70°C.

PRECIPITACION CON 25 % DE Na OH Y ENVEJECIMIENTO A 70° C. (Tabla XLVIII).

a) Los diagramas de Rayos-X de los términos que van desde 100 % Cd^{2+} hasta 45 % Cd^{2+} - 55 % Ni^{2+} , revelan que todos estos compuestos, corresponden a la fase del hidroxiclورو I de cadmio, poniéndose de manifiesto a partir de los análisis químicos, que el primero de ellos responde a la sal básica sencilla, Cd OH Cl , mientras que el resto, son hidroxiclورuros dobles de cadmio y níquel, en los que la sustitución isomórfica de Cd^{2+} por Ni^{2+} , varía entre 15 y 30 por ciento.

b) Cuando las disoluciones metálicas iniciales poseen proporciones de los iones entre 40 % Cd^{2+} - 60 % Ni^{2+} y 30 % Cd^{2+} - 70 % Ni^{2+} , precipitan sólidos formados por mezclas del hidroxiclورو I de cadmio e hidroxiclورو V de níquel.

c) Las sustancias obtenidas desde 25 % Cd^{2+} - 75 % Ni^{2+} hasta 10 % Cd^{2+} - 90 % Ni^{2+} han sido identificadas como fases mezcladas de los hidroxiclورuros V y III de níquel.

d) Los términos 5 % Cd^{2+} - 95 % Ni^{2+} y 100% Ni^{2+} , producen diagramas de Rayos-X, en los que se observan líneas de difracción de los hidroxiclورuros III y II de níquel, cuyas lecturas se muestran en la Tabla XLVIII, así como la morfología de ambos que aparece en la microfotografía de la figura 30.

El hidroxiclورو II de níquel, al que Feitknecht (13) ha asignado la fórmula $\text{Cl}_2 \text{Ni} \cdot 3 \text{Ni} (\text{OH})_2$, es una hidroxisal con estructura en láminas sencillas de línea basal a $5,50 \text{ \AA}$.



Fig. 29.- Mezcla de hidroxiclорuros III y IV de níquel. Soluciones 1 M, 100 % Ni^{2+} , 25 % Na OH y envejecimiento a temperatura ambiente. 20.000 aumentos.



Fig. 30.- Mezcla de hidroxiclорuros III y II de níquel. Soluciones 2 M, 5 % Cd^{2+} - 95 % Ni^{2+} , 25 % Na OH y envejecimiento a 70° C. 12.500 aumentos.

T A B L A XLIX

% de los cationes en la disolución inicial	Fases cristalinas	% Cl ⁻	% Cd ²⁺	% Ni ²⁺	% OH ⁻	% H ₂ O	Fórmulas
100 Cd ²⁺	CdOHC1	21'50	68'18	--	10'32	--	CdOHC1
75 Cd ²⁺ - 25 Ni ²⁺	CdOHC1	22'31	62'93	4'07	10'69	--	Cd _{0'89} Ni _{0'11} OHC1
50 Cd ²⁺ - 50 Ni ²⁺	CdOHC1	23'59	54'68	10'56	11'17	--	Cd _{0'73} Ni _{0'27} OHC1
45 Cd ²⁺ - 55 Ni ²⁺	CdOHC1	23'75	53'46	11'41	11'38	--	Cd _{0'71} Ni _{0'29} OHC1
40 Cd ²⁺ - 60 Ni ²⁺	CdOHC1	24'00	51'75	12'72	11'52	--	Cd _{0'68} Ni _{0'32} OHC1
35 Cd ²⁺ - 65 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	----
30 Cd ²⁺ - 70 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	----
25 Cd ²⁺ - 75 Ni ²⁺	V de nfquel	8'07	20'44	36'04	23'18	12'27	Cd _{0'8} Ni _{2'7} (OH) ₆ Cl ₁ .3H ₂ O
20 Cd ²⁺ - 80 Ni ²⁺	V de nfquel	8'33	18'49	38'64	23'97	10'57	Cd _{0'7} Ni _{2'8} (OH) ₆ Cl ₁ .2'5H ₂ O
15 Cd ²⁺ - 85 Ni ²⁺	V de nfquel	8'37	13'26	41'57	24'06	12'74	Cd _{0'5} Ni _{3'0} (OH) ₆ Cl ₁ .3H ₂ O
10 Cd ²⁺ - 90 Ni ²⁺	V de nfquel	8'58	8'17	45'48	24'69	13'08	Cd _{0'3} Ni _{3'2} (OH) ₆ Cl ₁ .3H ₂ O
5 Cd ²⁺ - 95 Ni ²⁺	V + III de nfquel	--	--	--	--	--	----
100 Ni ²⁺	V + III de nfquel	--	--	--	--	--	----

Serie 2 M. Precipitación con el 50% de NaOH y envejecimiento a temperatura ambiente.

PRECIPITACION CON EL 50 % DE Na OH Y ENVEJECIMIENTO A TEMPERATURA AMBIENTE. (Tabla XLIX).

a) Desde 100 % Cd^{2+} y hasta 40 % Cd^{2+} - 60 % Ni^{2+} , se forman compuestos del tipo del hidroxiclорuro I de cadmio.

Excepto el término 100 % Cd^{2+} , que corresponde a la hidroxisal sencilla, Cd OH Cl , el resto de los términos precipitados, hasta 40 % Cd^{2+} - 60 % Ni^{2+} , son hidroxiclорuros dobles de cadmio y níquel, de fórmula $\text{Cd}_x \text{Ni}_{1-x} \text{OH Cl}$, en los que x varía entre 0,89 y 0,68.

b) Cuando las disoluciones iniciales contienen 35 % Cd^{2+} - 65 % Ni^{2+} y 30 % Cd^{2+} - 70 % Ni^{2+} , se obtienen sólidos formados por mezclas de las fases del hidroxiclорuro I de cadmio e hidroxiclорuro V de níquel, según ponen de manifiesto sus diagramas de Rayos-X.

c) Entre 25 % Cd^{2+} - 75 % Ni^{2+} y 10 % Cd^{2+} - 90 % Ni^{2+} , se identifica como única fase cristalina la del hidroxiclорuro V de níquel, habiéndose determinado, que en estos compuestos, tienen lugar, sustitución isomórfica de Ni^{2+} por Cd^{2+} , originando hidroxiclорuros dobles, de fórmula general $\text{Cd}_z \text{Ni}_{3,5-z} (\text{OH})_6 \text{Cl.v H}_2\text{O}$, en los que z oscila entre 0,8 y 0,3.

d) Los términos 5 % Cd^{2+} - 95 % Ni^{2+} y 100 % Ni^{2+} están constituidos por mezclas de los hidroxiclорuros V y III de níquel, de acuerdo con los diagramas de difracción que producen.

T A B L A L .

% de los cationes en la disolución inicial	Fases cristalinas	% Cl ⁻	% Cd ²⁺	% Ni ²⁺	% OH ⁻	% H ₂ O	Fórmulas	%
100 Cd ²⁺	CdOHC1	21'50	68'18	--	10'32	--	CdOHC1	
75 Cd ²⁺ - 25 Ni ²⁺	CdOHC1	22'77	59'91	6'40	10'92	--	Cd _{0'83} Ni _{0'17} OHC1	
50 Cd ²⁺ - 50 Ni ²⁺	CdOHC1	24'10	51'18	13'16	11'56	--	Cd _{0'67} Ni _{0'33} OHC1	
45 Cd ²⁺ - 55 Ni ²⁺	CdOHC1 + fase b	--	--	--	--	--	----	
40 Cd ²⁺ - 60 Ni ²⁺	CdOHC1 + fase b	--	--	--	--	--	----	
35 Cd ²⁺ - 65 Ni ²⁺	CdOHC1 + fase b	--	--	--	--	--	----	
30 Cd ²⁺ - 70 Ni ²⁺	fase b + CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	----	
25 Cd ²⁺ - 75 Ni ²⁺	fase b + CdOHC1 + V de nfquel	--	--	--	--	--	----	
20 Cd ²⁺ - 80 Ni ²⁺	CdOHC1 + V de nfquel + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	----	
15 Cd ²⁺ - 85 Ni ²⁺	V de nfquel + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	----	
10 Cd ²⁺ - 90 Ni ²⁺	V de nfquel + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	----	
5 Cd ²⁺ - 95 Ni ²⁺	V de nfquel + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	----	
100 Ni ²⁺	V + III de nfquel + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	----	

Serie 2 M. Precipitación con el 50% de NaOH y envejecimiento a 70°C.

PRECIPITACION CON EL 50 % DE Na OH Y ENVEJECIMIENTO A 70° C. (Tabla L).

a) Los términos comprendidos entre 100 % Cd^{2+} y 50 % Cd^{2+} - 50 % Ni^{2+} , originan compuestos del tipo del hidroxiclорuro I de cadmio, correspondiendo el primero de ellos, a la sal básica sencilla, Cd OH Cl , mientras que el resto son hidroxiclорuros dobles de cadmio y níquel, de fórmula $\text{Cd}_x \text{Ni}_{1-x} \text{OH Cl}$, habiéndose determinado a partir de los análisis químicos, que x varía entre 0,83 y 0,67.

b) Desde 45 % Cd^{2+} - 55 % Ni^{2+} hasta 35 % Cd^{2+} - 65 % Ni^{2+} , se observa la formación de mezclas del hidroxiclорuro I de cadmio y de la "fase b".

c) Si las disoluciones de partida contienen proporciones de los iones metálicos entre 30 % Cd^{2+} - 70 % Ni^{2+} y 20 % Cd^{2+} - 80 % Ni^{2+} , tiene lugar la coprecipitación de la "fase b", hidroxiclорuro I de cadmio, hidroxiclорuro V de níquel e incluso del Ni (OH)_2 en el término 20 % Cd^{2+} - 80 % Ni^{2+} .

d) Cuando las disoluciones metálicas poseen altas proporciones del ión Ni^{2+} , aparecen mezclas de hidroxiclорuros de este metal y de su hidróxido, según ponen de manifiesto los diagramas de difracción de Rayos-X de los productos obtenidos.

T A B L A L I

% de los cationes en la disolución inicial	Fases cristalinas	% Cl^-	% Cd^{2+}	% Ni^{2+}	% OH^-	% H_2O	Fórmulas
100 Cd^{2+}	$\alpha\text{-Cd}_2\text{OH}_3\text{Cl} + \text{Cd}(\text{OH})_{2-x}\text{Cl}_x$	--	--	--	--	--	----
95 Cd^{2+} - 5 Ni^{2+}	$\text{Cd}(\text{OH})_{2-x}\text{Cl}_x + \text{CdOHC1}$	--	--	--	--	--	----
90 Cd^{2+} - 10 Ni^{2+}	$\text{CdOHC1} + \text{fase b}$	--	--	--	--	--	----
85 Cd^{2+} - 15 Ni^{2+}	$\text{CdOHC1} + \text{fase b}$	--	--	--	--	--	----
80 Cd^{2+} - 20 Ni^{2+}	$\text{CdOHC1} + \text{fase b}$	--	--	--	--	--	----
75 Cd^{2+} - 25 Ni^{2+}	$\text{CdOHC1} + \text{fase b}$	--	--	--	--	--	----
70 Cd^{2+} - 30 Ni^{2+}	$\text{CdOHC1} + \text{fase b}$	--	--	--	--	--	----
65 Cd^{2+} - 35 Ni^{2+}	$\text{CdOHC1} + \text{fase b}$	--	--	--	--	--	----
60 Cd^{2+} - 40 Ni^{2+}	$\text{CdOHC1} + \text{fase b}$	--	--	--	--	--	----
55 Cd^{2+} - 45 Ni^{2+}	$\text{CdOHC1} + \text{fase b}$	--	--	--	--	--	----
50 Cd^{2+} - 50 Ni^{2+}	$\text{CdOHC1} + \text{fase b}$	--	--	--	--	--	----
45 Cd^{2+} - 55 Ni^{2+}	$\text{CdOHC1} + \text{fase b}$	--	--	--	--	--	----
40 Cd^{2+} - 60 Ni^{2+}	$\text{CdOHC1} + \text{fase b}$	--	--	--	--	--	----
35 Cd^{2+} - 65 Ni^{2+}	$\text{CdOHC1} + \text{fase b}$	--	--	--	--	--	----
30 Cd^{2+} - 70 Ni^{2+}	$\text{CdOHC1} + \text{fase b} + \text{V de nfquel}$	--	--	--	--	--	----
25 Cd^{2+} - 75 Ni^{2+}	$\text{CdOHC1} + \text{V de nfquel}$	--	--	--	--	--	----
20 Cd^{2+} - 80 Ni^{2+}	V de nfquel	8'97	8'53	47'56	25'83	9'11	$\text{Cd}_{0,3}\text{Ni}_{3,2}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
15 Cd^{2+} - 85 Ni^{2+}	V de nfquel	8'69	5'51	47'52	25'03	13'24	$\text{Cd}_{0,2}\text{Ni}_{3,3}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
10 Cd^{2+} - 90 Ni^{2+}	V + III de nfquel	--	--	--	--	--	----
5 Cd^{2+} - 95 Ni^{2+}	V + III de nfquel	--	--	--	--	--	----
100 Ni^{2+}	V + III de nfquel	--	--	--	--	--	----

Serie 2 M. Precipitación con el 75% de NaOH y envejecimiento a temperatura ambiente.

PRECIPITACION CON 75 % DE Na OH Y ENVEJECIMIENTO A TEMPERATURA AMBIENTE. (Tabla LI).

a) Los términos 100 % Cd^{2+} y 95 % Cd^{2+} - 5 % Ni^{2+} , dan lugar a mezclas de diferentes hidroxiclорuros de cadmio. Así, en el 100 % Cd^{2+} , se observan fases mezcladas correspondientes a $\alpha\text{-Cd}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ y $\text{Cd}(\text{OH})_{2-x}\text{Cl}_x$, mientras que en 95 % Cd^{2+} - 5 % Ni^{2+} , se identifica ésta última junto al hidroxiclорuro I de cadmio.

b) Los diagramas de Rayos-X de los sólidos obtenidos a partir de 90 % Cd^{2+} - 10 % Ni^{2+} y hasta 35 % Cd^{2+} - 65 % Ni^{2+} , muestran líneas de difracción características del hidroxiclорuro I de cadmio y de la "fase b", tratándose, por tanto, de mezclas de los mismos.

c) Cuando las disoluciones metálicas contienen 30 % Cd^{2+} - 70 % Ni^{2+} y 25 % Cd^{2+} - 75 % Ni^{2+} , coprecipitan el hidroxiclорuro I de cadmio, la "fase b" y el hidroxiclорuro V de níquel, como revelan sus análisis roentgenográficos.

d) Los términos 20 % Cd^{2+} - 80 % Ni^{2+} y 15 % Cd^{2+} - 85 % Ni^{2+} , conducen a la formación de la fase única correspondiente al hidroxiclорuro V de níquel, siendo las fórmulas determinadas para los mismos, $\text{Cd}_{0,3}\text{Ni}_{3,2}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cd}_{0,2}\text{Ni}_{3,3}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, que corresponden a hidroxiclорuros dobles de cadmio y níquel, en los que la sustitución de Ni^{2+} por Cd^{2+} , alcanza 8,51 y 5,71 por ciento, respectivamente.

e) Si las disoluciones de partida, poseen proporciones de los iones comprendidas entre 15 % Cd^{2+} - 85 % Ni^{2+} y 100 % Ni^{2+} , dan lugar a mezclas de los hidroxiclорuros III y V de níquel.

T A B L A L I I

% de los cationes en la disolución inicial	Fases cristalinas	% Cl ⁻	% Cd ²⁺	% Ni ²⁺	% OH ⁻	% H ₂ O	Fórmulas	%
100 Cd ²⁺	α-Cd ₂ (OH) ₃ Cl + Cd(OH) _{2-x} Cl ^x	--	--	--	--	--	----	
95 Cd ²⁺ - 5 Ni ²⁺	α-Cd ₂ (OH) ₃ Cl + Cd(OH) _{2-x} Cl ^x	--	--	--	--	--	----	
90 Cd ²⁺ - 10 Ni ²⁺	α-Cd ₂ (OH) ₃ Cl + fase b	--	--	--	--	--	----	
85 Cd ²⁺ - 15 Ni ²⁺	α-Cd ₂ (OH) ₃ Cl + CdOHC1 + fase b	--	--	--	--	--	----	
80 Cd ²⁺ - 20 Ni ²⁺	fase b	10'77	64'90	6'24	18'09	--	Cd _{1'90} Ni _{0'35} (OH) _{3'5} Cl	
75 Cd ²⁺ - 25 Ni ²⁺	fase b	10'85	63'95	7'00	18'20	--	Cd _{1'86} Ni _{0'39} (OH) _{3'5} Cl	
70 Cd ²⁺ - 30 Ni ²⁺	fase b	10'92	62'99	7'77	18'32	--	Cd _{1'82} Ni _{0'43} (OH) _{3'5} Cl	
65 Cd ²⁺ - 35 Ni ²⁺	fase b	10'95	62'50	8'16	18'39	--	Cd _{1'80} Ni _{0'45} (OH) _{3'5} Cl	
60 Cd ²⁺ - 40 Ni ²⁺	fase b	11'01	61'76	8'75	18'48	--	Cd _{1'77} Ni _{0'48} (OH) _{3'5} Cl	
55 Cd ²⁺ - 45 Ni ²⁺	CdOHC1 + fase b	--	--	--	--	--	----	
50 Cd ²⁺ - 50 Ni ²⁺	CdOHC1 + fase b	--	--	--	--	--	----	
45 Cd ²⁺ - 55 Ni ²⁺	CdOHC1 + fase b	--	--	--	--	--	----	
40 Cd ²⁺ - 60 Ni ²⁺	fase b + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	----	
35 Cd ²⁺ - 65 Ni ²⁺	fase b + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	----	
30 Cd ²⁺ - 70 Ni ²⁺	fase b + Ni(OH) ₂	--	--	--	--	--	----	
25 Cd ²⁺ - 75 Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	--	--	63'32	36'68	--	Ni(OH) ₂	
20 Cd ²⁺ - 80 Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	--	--	63'32	36'68	--	Ni(OH) ₂	
15 Cd ²⁺ - 85 Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	--	--	63'32	36'68	--	Ni(OH) ₂	
10 Cd ²⁺ - 90 Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	--	--	63'32	36'68	--	Ni(OH) ₂	
5 Cd ²⁺ - 95 Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	--	--	63'32	36'68	--	Ni(OH) ₂	
100 Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	--	--	63'32	36'68	--	Ni(OH) ₂	

Serie 2 M. Precipitación con el 75% de NaOH y envejecimiento a 70°C.

PRECIPITACION CON 75 % DE Na OH Y ENVEJECIMIENTO A 70 ° C. (Tabla LII).

a) Desde 100 % Cd^{2+} hasta 85 % Cd^{2+} - 15 % Ni^{2+} , se originan mezclas de diversas sales básicas, determinándose a partir de los diagramas correspondientes que en los términos 100% Cd^{2+} y 95 % Cd^{2+} - 5 % Ni^{2+} , coexisten las fases $\alpha\text{-Cd}_2(\text{OH})_3 \text{Cl}$ y "fase b", y en 85 % Cd^{2+} - 15 % Ni^{2+} , las anteriormente citadas junto al hidroxiclорuro I de cadmio. (Fig. 24).

b) Entre 80 % Cd^{2+} - 20 % Ni^{2+} y 60 % Cd^{2+} - 40% Ni^{2+} , precipita como fase única la denominada "fase b". Las fórmulas establecidas para estos compuestos, $\text{Cd}_y \text{Ni}_{2,25-y} (\text{OH})_{3,5} \text{Cl}$, muestran que y adquiere valores entre 1,90 y 1,77, respectivamente.

c) Los términos obtenidos a partir de 55 % Cd^{2+} - 45 % Ni^{2+} y hasta 45 % Cd^{2+} - 55 % Ni^{2+} , consisten en mezclas del hidroxiclорuro I de cadmio y la "fase b".

d) Cuando las disoluciones de partida tienen proporción de los iones que van desde 40 % Cd^{2+} - 60 % Ni^{2+} hasta 30 % Cd^{2+} - 70 % Ni^{2+} , se forman sólidos en los que se pone de manifiesto la existencia de la "fase b" e hidróxido de níquel.

e) La precipitación de los términos comprendidos entre 25 % Cd^{2+} - 75 % Ni^{2+} y 100 % Ni^{2+} , conducen a la síntesis del $\text{Ni} (\text{OH})_2$, como muestran los diagramas de Rayos-X y los análisis químicos realizados.

DISCUSION

El estudio de los hidroxiclорuros de cadmio y níquel, obtenidos a partir de disoluciones de sus cloruros metálicos de concentración 2 M, a las que se agrega Na OH 4M, muestra los resultados que a continuación se exponen:

A) Cuando la síntesis de los compuestos, se añade el 25 % ó 50 % de Na OH, se observa la precipitación de la fase única correspondiente al hidroxiclорuro I de cadmio, tanto si el envejecimiento tiene lugar a temperatura ambiente como a 70 ° C.

En estas condiciones de formación, la citada fase resulta ser estable entre 100 % Cd^{2+} y 40 % Cd^{2+} - 60 % Ni^{2+} , si los productos se envejecen a temperatura ambiente, disminuyendo ligeramente estos límites en el envejecimiento a 70 ° C.

Merece destacar el hecho de que la hidroxisal sencilla de cadmio, Cd OH Cl , aparece únicamente en los términos 100 % Cd^{2+} , mientras que el resto de los compuestos de esta fase, son hidroxiclорuros dobles de cadmio y níquel, originados por sustitución isomórfica de Cd^{2+} por Ni^{2+} , manteniéndose ésta, no obstante, dentro del mismo rango de valores, pudiendo establecerse de forma general que varía entre 11 y 33 por ciento.

B) No tiene lugar la precipitación de hidroxiclорuros más básicos de cadmio, como fases únicas, en ninguna de las condiciones operativas empleadas, observándose, sin embargo, coexistencia de las fases $\alpha\text{-Cd}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ y $\text{Cd}(\text{OH})_{2-x}\text{Cl}_x$ en los términos 100 % Cd^{2+} , si la cantidad de Na OH adicionada es del 75 % para los dos tratamientos realizados.

C) Los hidroxidocloruros dobles de cadmio y níquel, del tipo de la "fase b", muestran en esta serie pequeños márgenes de estabilidad, obteniéndose como fase única, sólo cuando la cantidad de Na OH añadida llega a ser del 75 %, y el envejecimiento tiene lugar a 70 ° C, apareciendo entonces entre los términos 80 % Cd^{2+} - 20 % Ni^{2+} y 60 % Cd^{2+} - 40 % Ni^{2+} , ambos inclusive, determinándose para los mismos, una composición que puede expresarse mediante $\text{Cd}_y \text{Ni}_{2,25-y} (\text{OH})_{3,5} \text{Cl}$, variando y entre 1,90 y 1,77.

D) La fase del hidroxidocloruro V de níquel, se identifica en unos pocos términos envejecidos a temperatura ambiente, cuando se parte de disoluciones que poseen alto contenido en ión Ni^{2+} , dando lugar a hidroxidocloruros dobles de cadmio y níquel, de fórmula general $\text{Cd}_z \text{Ni}_{3,5-z} (\text{OH})_6 \text{Cl} \cdot v \text{H}_2\text{O}$.

Así, si la cantidad de Na OH añadida es del 25 %, estos compuestos se forman en los términos 25 % Cd^{2+} - 75 % Ni^{2+} y 20 % Cd^{2+} - 80 % Ni^{2+} , en los que z vale 0,4 y 0,2, respectivamente, mientras que si la adicción de álcali es del 50 %, precipitan entre 25 % Cd^{2+} - 75 % Ni^{2+} y 10 % Cd^{2+} - 90 % Ni^{2+} , adquiriendo z , en este caso, valores que van desde 0,8 hasta 0,3, apareciendo si se agrega 75 % de Na OH, en los términos 20 % Cd^{2+} - 80 % Ni^{2+} y 15 % Cd^{2+} - 85 % Ni^{2+} de fórmulas $\text{Cd}_{0,3} \text{Ni}_{3,2} (\text{OH}) \text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cd}_{0,2} \text{Ni}_{3,3} (\text{OH})_6 \text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, respectivamente.

E) En los términos con mayores proporciones del ión Ni^{2+} , tiene lugar la precipitación conjunta de distintos hidroxidocloruros de níquel, investigados anteriormente por Feitknecht, no siendo posible el aislamiento de fases únicas correspon-

dientes a estos nuevos hidroxiclорuros II, III, y IV de níquel,
que aparecen mezclados entre sí ó con el hidroxiclорuro V de
níquel.

V.- ESTUDIO DE LA FASE "b".

Las fases cristalinas únicas obtenidas en el presente trabajo experimental, fueron ya estudiadas anteriormente, desde el punto de vista cristalográfico, a excepción de la "fase b", - encontrada por nosotros - , correspondiente a hidroxicloruos dobles de cadmio y níquel.

Así la estructura cristalina del hidroxicloruo I de cadmio, fué determinada por Hoard y Grenko (16), los parámetros reticulares de la fase α $\text{-Cd}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ y de la fase de composición variable $\text{Cd}(\text{OH})_{2-x}\text{Cl}_x$ fueron hallados por M. Walter-Levy (31), los del hidroxicloruo V de níquel, por Feitknecht y Collet (13), y la estructura del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ por De Wollf (69).

Con objeto de completar dicho estudio, se hacía preciso, entonces la determinación de los parámetros reticulares de la nueva fase.

Esta "fase b", de composición variable, y que aparece en gran número de términos, origina diagramas de difracción de Rayos-X, en los que se observa un desplazamiento de las líneas a medida que la composición varía.

De acuerdo con este hecho, en el estudio por difracción de Rayos-X de dicha fase, es posible determinar los límites extremos entre los que oscilan los parámetros cristalinos, cuando en los sólidos varían las proporciones relativas de iones Cd^{2+} y Ni^{2+} .

Los compuestos investigados para determinar la evolución de los parámetros reticulares fueron: $\text{Cd}_{1,95}\text{Ni}_{0,30}(\text{OH})_{3,5}\text{Cl}$;

$\text{Cd}_{1,66} \text{Ni}_{0,59} (\text{OH})_{3,5} \text{Cl}$ y $\text{Cd}_{1,38} \text{Ni}_{0,87} (\text{OH})_{3,5} \text{Cl}$, que corresponden a la mayor proporción, proporción intermedia y menor proporción, respectivamente, en los sólidos obtenidos de esta fase.

Los difractogramas de estos tres compuestos aparecen en la figura 31, en los que se aprecia el desplazamiento paulatino de los picos de difracción.

La asignación de índices a los diagramas Debye, siguiendo el método propuesto por Ito (71), dió como resultado en los tres casos una malla ortorrómbica, habiéndose refinado los parámetros cristalinos por el método de los mínimos cuadrados (72), utilizando silicio como patrón interno.

La ausencia de extinciones sistemáticas observadas en los diagramas condujo a los grupos espaciales P_{mm2} , P_{mmm} y P_{222} .

Los índices de Miller de las reflexiones recogidas en los diagramas Debye, los espaciados interplanares observados y calculados, así como las intensidades relativas medidas para los tres compuestos se muestran en las Tablas LIII, LIV y LV.

Los datos cristalográficos encontrados para estas sustancias, se indican en la Tabla LVI, que evidencian un aumento de los parámetros reticulares y del volumen de la celdilla unidad, al ir aumentando las proporciones del ión Cd^{2+} en el sólido.

Se puede concluir por tanto, que debido al mayor tamaño del ión Cd^{2+} tiene lugar una expansión del retículo cristalino, según ponen de manifiesto los resultados experimentales.

Por último se determinó el número de moléculas por

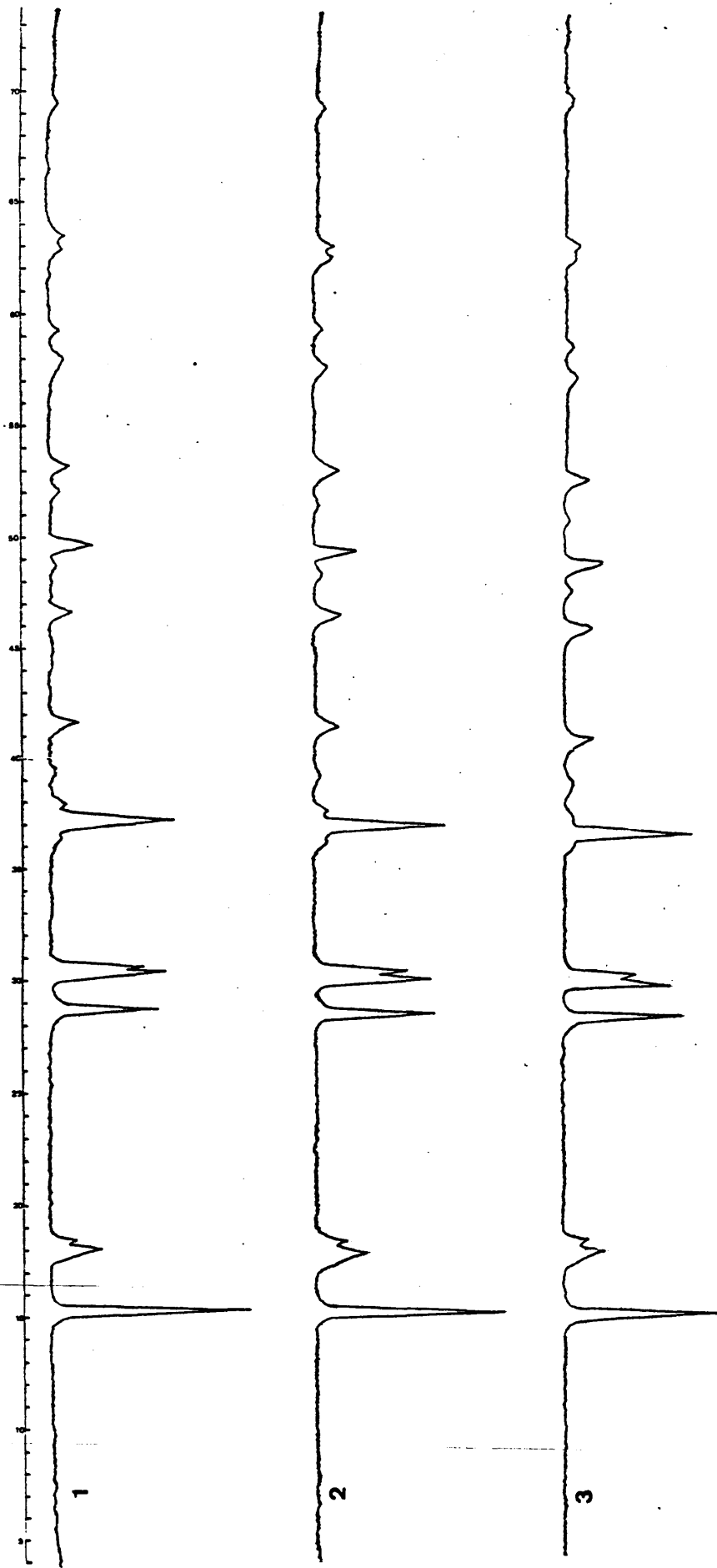


Fig. 31.-

1) Difractograma del compuesto	$\text{Cd}_{\text{Y}}\text{Ni}_{12,25-\text{Y}}(\text{OH})_{3,5}\text{Cl}$	($\text{Y} = 1,38$)
2) Difractograma del compuesto	$\text{Cd}_{\text{Y}}\text{Ni}_{12,25-\text{Y}}(\text{OH})_{3,5}\text{Cl}$	($\text{Y} = 1,66$)
3) Difractograma del compuesto	$\text{Cd}_{\text{Y}}\text{Ni}_{12,25-\text{Y}}(\text{OH})_{3,5}\text{Cl}$	($\text{Y} = 1,95$)

celdilla unidad, previamente conocidos el volumen de dichas celdillas, la composición química, el peso molecular y la densidad de los compuestos, que permiten emplear la fórmula:

$$n = \frac{d.V}{P_m \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}}$$

siendo: n = nº de moléculas por celdilla unidad.

V = Volumen de la " "

P_m = Peso molecular del compuesto.

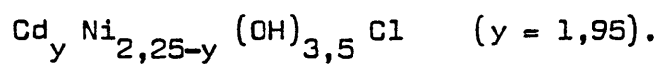
$1,66 \cdot 10^{-24}$ = Masa de un átomo de peso molecular la unidad.

La densidad se determinó en todos los casos por el procedimiento del picnómetro, utilizando tetracloruro de carbono como líquido dispersante, a la temperatura de 20° C. La densidad calculada de esta forma muestra buen acuerdo con la densidad teórica, obtenida a partir de los datos de Rayos-X.

En la Tabla LVII, se dan los valores de las densidades experimentales, roentgenográficas y el número de moléculas por celdilla unidad para estos tres diferentes compuestos.

TABLA LIII

Datos roentgenográficos correspondientes al compuesto



$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{cal}} (\text{\AA})$	$h \ k \ l$	I/I_0
5,94	5,930	1 0 0	100
4,96	4,948	0 2 0	35
4,90	4,894	0 0 2	20
3,135	3,126	0 3 1	45
2,995	3,001	1 2 2	55
2,961	2,965	2 0 0	45
2,443	2,447	(0 0 4) (2 1 2)	60
2,316	2,319	0 3 3	8
2,204	2,205	(2 3 0) (1 1 4)	20
1,971	1,971	0 4 3	8
1,901	1,901	(3 1 1) (2 4 0)	12
1,863	1,864	2 4 1	10
1,802	1,802	(3 1 2) (3 2 1)	22
1,740	1,740	(1 2 5) (1 5 2)	15
1,612	1,611	(2 1 5) (0 1 6)	10
1,573	1,573	1 0 6	8
1,502	1,500	(2 4 4) (1 2 6)	22
1,486	1,486	1 4 5	22
1,366	1,365	(2 5 4) (0 6 4)	6

TABLA LIV

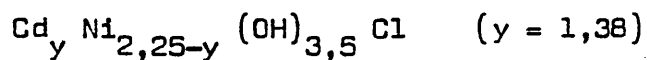
Datos roentgenográficos correspondientes al compuesto

$\text{Cd}_y \text{Ni}_{2,25-y} (\text{OH})_{3,5} \text{Cl}$ ($y = 1,66$).

d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	h k l	I/I ₀
5,86	5,854	1 0 0	100
4,97	4,945	0 2 0	35
4,85	4,859	0 0 2	25
3,129	3,122	0 3 1	60
2,976	2,982	1 2 2	55
2,927	2,937	2 0 0	40
2,429	2,433	(0 0 4) (2 1 2)	65
2,310	2,307	0 3 3	10
2,186	2,186	(2 3 0) (1 1 4)	22
1,965	1,965	(0 4 3) (0 5 0)	7
1,877	1,878	3 1 1	22
1,853	1,854	(2 4 1) (1 3 4)	15
1,782	1,781	(3 1 2) (3 2 1)	25
1,725	1,728	1 2 5	10
1,598	1,597	(2 1 5) (0 1 6)	30
1,562	1,561	(1 0 6) (0 6 2)	10
1,491	1,491	2 4 4	20
1,478	1,478	1 4 5	20
1,357	1,358	(2 5 4) (1 7 1)	8

TABLA LV

Datos roentgenográficos correspondientes al compuesto



$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{cal}} (\text{\AA})$	h k l	I/I_0
5,82	5,830	1 0 0	100
4,92	4,890	0 2 0	30
4,81	4,838	0 0 2	22
3,101	3,089	0 3 1	50
2,958	2,962	1 2 2	55
2,919	2,915	2 0 0	47
2,414	2,419	(0 0 4) (2 1 2)	62
2,290	2,293	0 3 3	10
2,173	2,173	(2 3 0) (1 1 1)	20
1,951	1,948	(0 4 3) (0 5 0)	10
1,869	1,870	3 1 1	15
1,839	1,839	(2 4 1) (1 0 5)	10
1,773	1,773	(3 1 2) (3 2 1)	25
1,721	1,719	(1 2 5) (3 2 2)	15
1,588	1,590	(2 1 5) (0 1 6)	12
1,557	1,554	(1 0 6) (1 6 1)	10
1,481	1,481	2 4 4	25
1,466	1,468	(1 4 5) (1 5 4)	25
1,349	1,348	(2 5 4) (0 4 6)	7

TABLA LVI

DATOS CRISTALOGRAFICOS CALCULADOS PARA LA FASE "B".

Compuesto	Sistema	Parámetros cristalinos (Å)	Volumen celdilla unidad (Å) ³	Grupo espacial
Cd _{1.38} Ni _{0.87} (OH) _{3.15} Cl	ortorrómbico	a = 5'830 ± 0'009	551'5 ± 0'1	P _{mm2}
		b = 9'78 ± 0'02		P _{mmm}
		c = 9'676 ± 0'009		P ₂₂₂
Cd _{1.66} Ni _{0.59} (OH) _{3.15} Cl	ortorrómbico	a = 5'854 ± 0'006	562'7 ± 0'8	P _{mm2}
		b = 9'89 ± 0'01		P _{mmm}
		c = 9'718 ± 0'01		P ₂₂₂
Cd _{1.95} Ni _{0.30} (OH) _{3.15} Cl	ortorrómbico	a = 5'930 ± 0'004	574 ± 0'5	P _{mm2}
		b = 9'897 ± 0'009		P _{mmm}
		c = 9'788 ± 0'005		P ₂₂₂

T A B L A LVII

Compuesto	$D_{\text{exp}} (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$V(\text{\AA}^3)$	$P_{\text{mol}} (\text{u} \cdot \text{a} \cdot \text{m}.)$	n	$D_x (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
$\text{Cd}_{1'38} \text{Ni}_{0'87} (\text{OH})_3 \cdot 5\text{Cl}$	2'1	551'5	301'13	2	2'10
$\text{Cd}_{1'66} \text{Ni}_{0'59} (\text{OH})_3 \cdot 5\text{Cl}$	2'1	562'7	316'21	2	2'13
$\text{Cd}_{1'95} \text{Ni}_{0'30} (\text{OH})_3 \cdot 5\text{Cl}$	2'2	574'0	331'79	2	2'19

V.2.- DESCOMPOSICION TERMICA DE LA "Fase b".

Se ha realizado el estudio de la descomposición térmica de la "fase b", mediante dos procedimientos diferentes: análisis térmico diferencial y tratamientos térmicos a distintas temperaturas.

En el análisis térmico diferencial, se empleó un aparato SETARAM, mod. M-4, con una velocidad de calentamiento de 6° C/min. y atmósfera de nitrógeno.

Las curvas de A.T.D. obtenidas en todos los casos, son análogas a la que aparece en la figura 32, observándose en ella tres picos endotérmicos, cuyos máximos aparecen a las temperaturas de 240° C, 620° C y 710° C, respectivamente.

El primer pico endotérmico, corresponde a la descomposición del hidroxiclорuro mixto de cadmio y níquel, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante difracción de Rayos-X del residuo a 400° C, encontrándose que los productos de descomposición de los hidroxiclорuros mixtos consisten en una mezcla de la fase correspondiente al dioxiclорuro de cadmio, $\text{Cd Cl}_2 \cdot 2\text{Cd O}$, no pudiendo descartarse la posibilidad de sustitución de Cd^{2+} por Ni^{2+} , y una fase no identificada.

Los espaciados interplanares, así como los publicados en A.S.T.M. para el dioxiclорuro de cadmio (73), aparecen en la Tabla LVIII. Las líneas no identificadas posiblemente correspondan a un compuesto intermedio de níquel.

El dioxiclорuro de cadmio, es el producto que se obtiene en primera instancia, cuando se descomponen los hidrox-

cloruros simples de cadmio (31) (74) (75).

Estos compuestos de fórmula general:

$\text{Cd}_y \text{Ni}_{2,25-y} (\text{OH})_{3,5} \text{Cl}$, resultan ser menos estables desde el punto de vista térmico, que los hidroxiclорuros simples de cadmio, en los que se ha constatado una disminución de la estabilidad térmica, a medida que aumenta la basicidad de los mismos (31).

No ha sido posible, de otra parte, hacer un estudio comparativo con los hidroxiclорuros simples de níquel, de los que no existe ninguna referencia bibliográfica, sobre su termolisis.

El segundo pico endotérmico, a 620° C, es debido a la descomposición del dioxiclорuro de cadmio, para dar clорuro de cadmio y óxido de cadmio (31) (74) (75). El tercer pico endotérmico, cuyo máximo se encuentra a 710° C, debe corresponder a la descomposición del compuesto de níquel no identificado, con formación de óxido de níquel, como muestran los roentgenogramas de los residuos a 825° C, en las que aparecen mezclas de los óxidos de cadmio y níquel, indicándose en la Tabla LVIX los espaciados interplanares hallados y los publicados en A.S.T.M. para estos óxidos (82) (83).

Así mismo, se han hecho tratamientos térmicos diferentes de la "fase b", cuando se somete a calentamiento en estufa a 400° C, durante 3 h., 6 h., y 24 h., obteniéndose en todas las experiencias los mismos resultados anteriores.

Con objeto de identificar la fase de níquel encontrada, se procedió a la descomposición de un hidroxiclорuro simple de níquel, a fin de estudiar los productos de su termolisis.

Se efectuó entonces, la descomposición del hidroxicloruro V de níquel, mediante A.T.D., en las mismas condiciones anteriores.

La curva obtenida, figura 33, muestra dos picos en dotérmicos consecutivos, con máximos a 72° C y 216° C.

El primer pico a 72° C, se debe a la deshidratación del hidroxiclорuro V de níquel, que siempre cristaliza con varias moléculas de agua, y el segundo pico corresponde a la descomposición de la hidroxisal, que comienza a los 180° C.

El diagrama de Rayos-X del producto obtenido a 430° C, indica que se trata de óxido de níquel.

No fué posible, de este modo, obtener un compuesto semejante al formado en la descomposición del hidroxiclорuro mixto de cadmio y níquel.

Se sometió, posteriormente, el producto inicial a tratamientos térmicos en estufa, calentando diferentes muestras a temperaturas comprendidas entre 400° C y 200° C, encontrándose siempre como producto final óxido de níquel. Cuando la temperatura es de 180° C, el residuo origina diagramas de difracción de Rayos-X con líneas anchas y mal definidas, características de un compuesto mal cristalizado, por lo que se aumentó progresivamente el tiempo del tratamiento, llegándose hasta 15 días, al cabo de los cuales, el producto verde-oliva obtenido resultó ser óxido de níquel.

En ningún tratamiento ensayado, pues, aparece el compuesto no identificado que se produce en la descomposición del hidroxiclорuro mixto de cadmio y níquel.

Además, se puso de manifiesto, que la descomposición térmica del hidroxiclорuro V de níquel, tiene lugar a temperatura inferior a la del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (76) (77) (78), y que origina óxido de níquel a más baja temperatura que los distintos cloruros de níquel neutros (79) (80) (81).

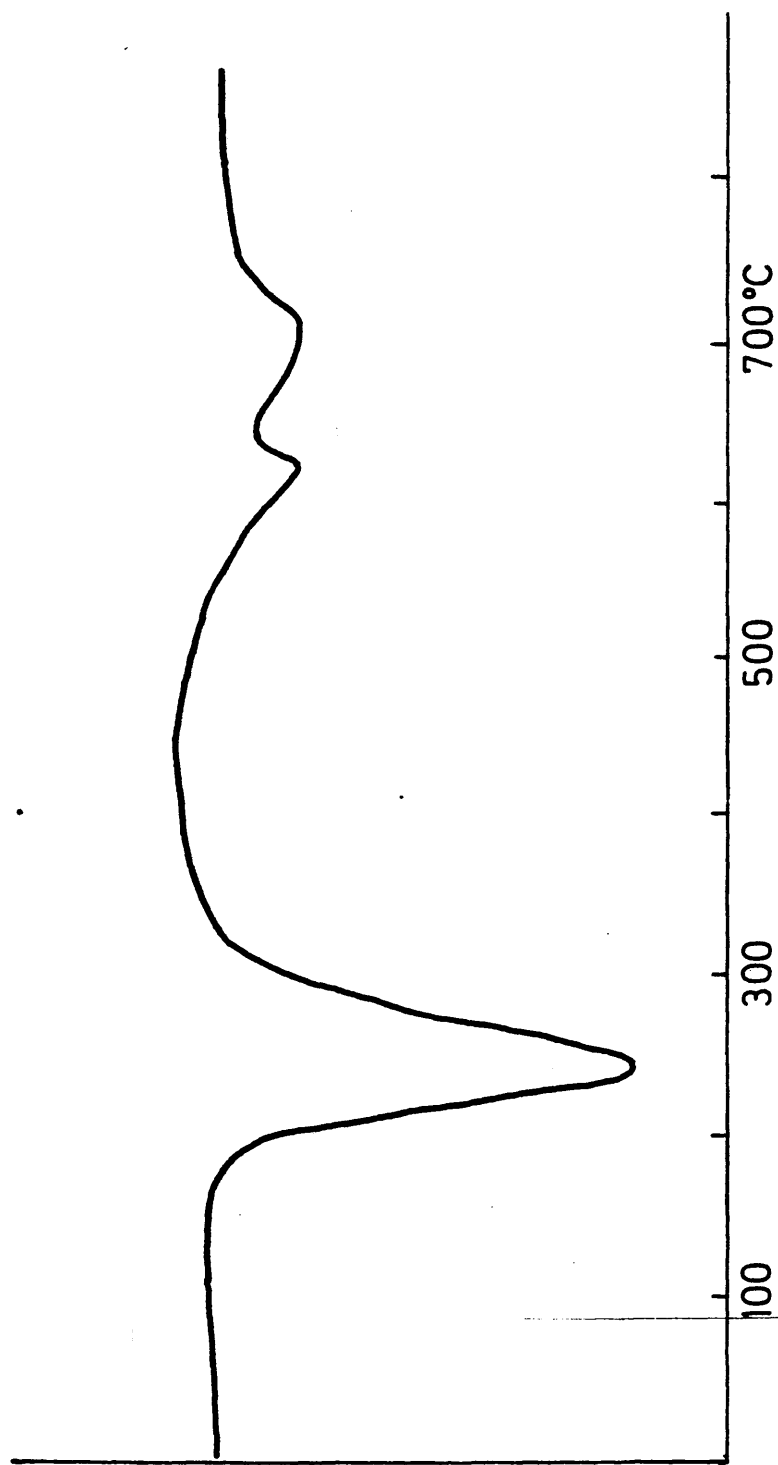


Fig.33.- A.T.D. de la " fase b " .

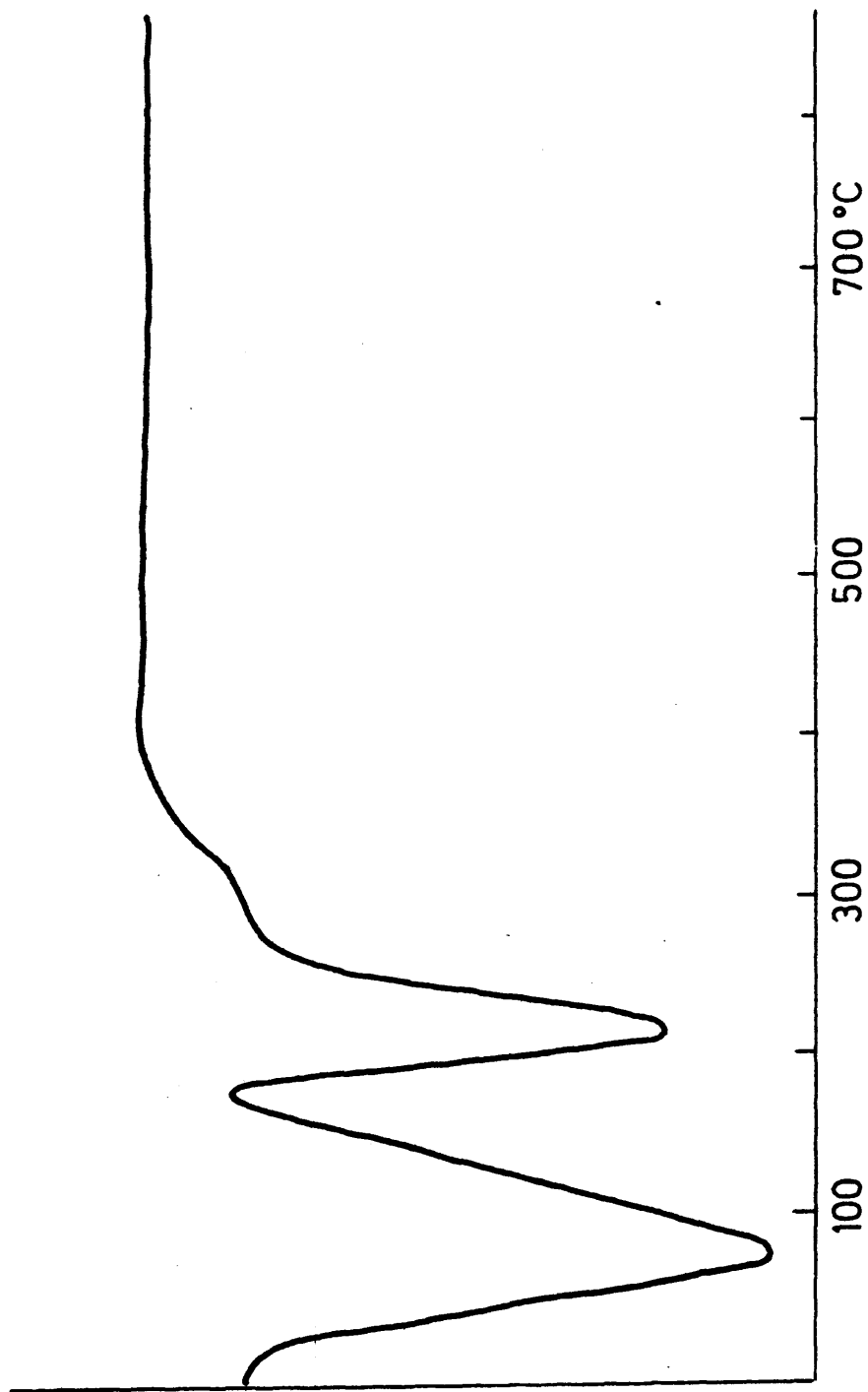


Fig. 34.- A.T.D. del hidroxidocloruro V de níquel.

TABLA LVIII

Cd ₃ O ₂ Cl ₂		Experimental	
Ficha 22-124 A.S.T.M.			
<u>d (Å)</u>	<u>I/I₀</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I/I₀</u>
5,73	15	5,72	15
4,56	50	4,55	37
4,38	15	4,38	12
3,31	40	3,30	45
3,03	25	3,03	15
		2,966	15
		2,914	72
2,880	70	2,876	75
2,863	100	2,862	100
2,636	35	2,633	37
2,574	25	2,571	22
2,403	40	2,402	55
2,346	35	2,344	27
2,281	8	2,280	35
2,227	10	2,225	15
		2,176	7
2,132	40	2,131	45
2,106	20	2,104	20
2,075	8	2,073	25
		1,989	12
1,831	10	1,830	17
1,786	10	1,784	12
1,762	8	1,761	17
		1,731	10
1,721	8	1,720	10
1,659	6	1,657	15
1,613	4	1,612	5
1,594	10	1,592	17
1,584	10	1,583	22
1,544	15	1,544	10
1,515	8	1,514	5
		1,490	7
1,458	10	1,457	5

TABLA LIX

<u>Cd O</u>		<u>Cd O + Ni O</u>		<u>Ni O</u>	
Ficha 5-0640 A.S.T.M.		Experimental		Ficha 4-0835 A.S.T.	
<u>d (Å)</u>	<u>I/I₀</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I/I₀</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I/I₀</u>
2,712	100	2,711	FFF	2,410	91
2,349	88	2,410	FFF	2,088	100
1,661	43	2,348	FF	1,476	57
1,416	28	2,087	FFF	1,259	16
1,335	13	1,660	FF	1,206	13
1,1742	5	1,478	FF	1,0441	8
1,0742	9	1,416	F	0,9582	7
1,0499	13	1,356	d	0,9338	21
0,9584	11	1,260	d	0,8527	17
0,9036	9	1,207	d	0,8040	7
0,8300	5	1,173	d		

VI.- CONCLUSIONES

- 1.- Por precipitación incompleta de soluciones mezcladas de cloruro de cadmio y níquel con hidróxido sódico, se han obtenido diferentes tipos de hidroxiclорuros mixtos de cadmio y níquel, sustancias no descritas en la bibliografía.
- 2.- La formación de estos hidroxiclорuros dobles se ha estudiado en función de la concentración de las disoluciones metálicas de partida, de la cantidad de álcali añadido y de la temperatura de envejecimiento.
- 3.- Se ha aislado por vez primera, una sal básica, que responde a la fórmula general, $Cd_y Ni_{2,25-y} (OH)_{3,5} Cl$, anhidra, y con un diagrama de difracción de Rayos-X característico, a la que nosotros hemos denominado "fase b".
- 4.- Este nuevo hidroxiclорuro mixto de cadmio y níquel, aparece bien cristalizado, y de acuerdo con su espaciado basal de 5.85 \AA , pertenece al grupo de hidroxisales con estructura en láminas sencillas.

Por su estequiometría, lo podemos encuadrar dentro de las hidroxisales de composición variable.

- 5.- La asignación de índices a su diagrama de polvo, proporciona una malla ortorrómbica, de dimensiones medias:

$$a = 5,854 \pm 0,006 \text{ \AA} \quad b = 9,891 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad y \quad c = 9,781 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

El número de moléculas por celdilla unidad es de 2, y el estudio de las extinciones sistemáticas conduce a los grupos espaciales P_{mm2} , P_{mmm} , y P_{222} .

6.- Se ha puesto de manifiesto en todas las series estudiadas que la estabilidad de la "fase b", resulta estar favorecida, al aumentar la cantidad de álcali añadido y la temperatura de envejecimiento, de forma que nunca se obtiene esta fase, cuando se precipita en el 25 % de Na OH y se envejece a temperatura ambiente.

Así mismo, se observa, que cuando las soluciones metálicas de partida son de concentración 0,5 M, la cantidad de Na OH que se agrega es del 75 % y el envejecimiento tiene lugar a 70° C, la "fase b", es estable en los amplios márgenes que van desde 90% - 10 % Ni^{2+} hasta 25 % Cd^{2+} - 75 % Ni^{2+} , referidos a las proporciones iniciales de los cationes.

7.- Se han obtenido, además, hidroxiclорuros dobles de cadmio y níquel, correspondientes a la fase del hidroxiclорuro I de cadmio.

Estos hidroxiclорuros mixtos se originan por sustitución isomórfica de Cd^{2+} por Ni^{2+} , y sus fórmulas pueden ser expresadas mediante $\text{Cd}_x \text{Ni}_{1-x} \text{OH Cl}$.

8.- De acuerdo con las experiencias realizadas, se ha podido determinar que en la formación de estos compuestos influye especialmente, la cantidad de álcali empleado y la temperatura de envejecimiento.

Por una parte, se ha constatado que nunca se forman si la cantidad de Na OH alcanza el 75 %, y por otra, que aparecen en mayor número de términos si el envejecimiento transcurre a temperatura ambiente.

- 9.- Los porcentajes de sustitución isomórfica de Cd^{2+} por Ni^{2+} , son muy variables, llegando hasta un 50 % en muchos de los términos estudiados, cuando la concentración de Ni^{2+} en la disolución inicial es suficientemente alta.
- 10.- Cuando la cantidad de Na OH añadida es alta, del orden del 75 % se ha obtenido por primera vez el $\alpha\text{-Cd}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, mediante este procedimiento de síntesis.

Dicha hidroxisal resulta tener unos márgenes muy pequeños de estabilidad, apareciendo como fase única, sólo cuando las disoluciones iniciales contienen el 100 % Cd^{2+} , en el rango de concentraciones que va desde 0,2 M hasta 0,7 M, para las dos temperaturas empleadas.

- 11.- Se ha determinado la formación de hidroxicloruros mixtos de cadmio y níquel, por sustitución isomórfica de Ni^{2+} por Cd^{2+} , en el hidroxicloruro V de níquel, pudiendo escribirse la fórmula general de estos compuestos como $\text{Cd}_z\text{Ni}_{3,5-z}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$
- 12.- La formación de estos hidroxicloruros dobles, tiene lugar solamente si el envejecimiento se realiza a temperatura ambiente, observándose que si la temperatura empleada es de 70° C, el producto final siempre es el hidróxido de níquel.
- 13.- Los resultados de los análisis químicos indican, que en ellos el porcentaje de sustitución isomórfica de Ni^{2+} por Cd^{2+} es pequeño, siendo el máximo calculado de un 22 % aún cuando las concentraciones de ion Cd^{2+} en la disolución de partida sean relativamente altas.

14.- Se ha realizado el estudio de la descomposición térmica, mediante análisis térmico diferencial y tratamientos térmicos de la denominada "fase b", encontrándose tres picos endotérmicos a las temperaturas de 240° C, 620° C y 710° C.

El primer pico, es debido a la pérdida de OH⁻ de la red, con formación del dioxiclورو de cadmio o de un posible dioxiclورو mixto de cadmio y níquel, y una fase en estos momentos no identificada.

El producto final de la descomposición resultó ser siempre mezcla de los óxidos metálicos.

VII.-B I B L I O G R A F I A

BIBLIOGRAFIA

- (1).- H. Basset.- "Basic Salts". Quart. Rev. 1, 246 (1967).
- (2).- W. Feitknecht.- "Die festen Hydroxisalzen zweiwertiger Metalle". Forts. Chem. Forsch. 2, 670 (1953).
- (3).- W. Feitknecht.- "The solid hydroxysalts of bivalent metals". Traducido por F. Hudswell A.E.R.E. Lib/Trans 622, 88 p.p. Harwell, Berks (1956).
- (4).- W. Feitknecht, H.R. Oswald y H.E. Forsberg.-Chimia 13, 113 (1959).
- (5).- H.R. Oswald y W. Feitknecht.- Helv. Chim. Acta 44, 847 (1961).
- (6).- Ibid; ibid 47, 272 (1964).
- (7).- W. Feitknecht. ibid 18, 28 (1934).
- (8).- W. Feitknecht y K. Maget; ibid 32, 1639 (1949).
- (9).- W. Feitknecht y A. Collet; ibid. 22, 1428 (1939).
- (10).- W. Feitknecht y E. Häberli; ibid 33, 922 (1950).
- (11).- R. Näsanen y V. Tamminen.- Acad. Aboensis Math. Phisica. 7, 3 (1933).
- (12).- W. Feitknecht y R.Reinmann.- Helv. Chim. Acta 34, 2255 (1951).
- (13).- W. Feitknecht y A. Collet; ibid 19, 831 (1936).
- (14).- H. Jaggi y H.R. Oswald.- Acta Cryst. 14, 1041 (1961).
- (15).- W. Feitknecht.- Helv. Chim. Acta 13, 22 (1930).
- (16).- J.L. Hoard y J.D. Grenko.- Mineralog. Petrog. 87, 110 (1934).
- (17).- F.A.Schreinemakers y T.Figee.- Chem. Weekbl. 8, 683 (1911).
- (18).- Y. Iitaka, S.Locchi y H.R. Oswald.- Helv. Chim. Acta 44, 2.095 (1961).

- (19).- F. Aebi.- Acta Cryst. 3, 370 (1950),
- (20).- C. Frondel.- Miner. Mag. 29, 34 (1950).
- (21).- H. Brasseur y J. Toussaint.- Bull. Soc. Sci. Liège 11,
555 (1942).
- (22).- A. F. Wells.- Acta Cryst. 2, 175 (1949).
- (23).- P.M. Wolff.- Acta Cryst. 6, 359 (1953).
- (24).- W. Feitknecht y F. Held.- Helv. Chim. Acta 27, 1480 (1944).
- (25).- J. Habermann.- Monacht. Chem. 5, 432 (1884).
- (26).- A. de Schulten.- C. R. Acad. Sci. 106, 1674 (1888).
- (27).- A. Maihle.- Bull. Soc. Chim. 25, 791 (1901).
- (28).- W. Feitknecht y W. Gerber.- Helv. Chim. Acta 20, 1344 (1937).
- (29).- E. Carrière. H. Guitart y E. Portal.- Bull. Soc. Chim. Fr.
245 (1948).
- (30).- A.K. Kirakosyan.- Russ. J. Inorg. Chem. 7, 1327 (1962).
- (31).- L.Walter-Levy y D. Groult.- Bull. Soc. Chim. Fr. 11, 3868,
(197⁰).
- (32).- L. Walter-Levy y D. Groult.- C.R. Acad. Sci. 265, 715 (1967).
- (33).- A. Britton.- Soc. 127, 2110, (1925).
- (34).- E. Hayyeck.- Z. Anorg. Chem. 210, 241 (1933).
- (35).- B. Montignie.- C.R. 198, 2250 (1934).
- (36).- D. Gire y G. Narbonne.- C.R. 203, 1945 (1936).
- (37).- A. Ferrari y R. Curtis.- Gazz. Chim. Ital. 66, 110 (1936).
- (38).- L. Forsén.- Bericht. Nr. 35 Zürich (1935).
- (39).- E. Branderberger.- Schweiz. Arch. Angew. Wiss. Techn. 2, 45,
(1936).

- (40).- W. Feitknecht y H.W. Buser.- Helv. Chim. Acta 34, 128 (1951).
- (41).- W. Feitknecht y M. Gerber.- Ibid 25, 106 (1941).
- (42).- W. Feitknecht, J. Cano Ruiz y H.R. Oswald.- Anal. Fis. Quim. LIV (B), 175 (1958).
- (43).- O. García Martínez, J. Cano Ruiz y E. Gutierrez Rios.- Anal. Fis. Quim. LVIII (B), 615 (1962).
- (44).- O. García Martínez, J. Cano Ruiz y E. Gutierrez Rios.- Ibid. 62 (B), 51 (1966).
- (45).- I. Rasines. Tesis Doctoral.
- (46).- Mannoorettonil y Glibert.- Bull. Soc. Chim. Belg. 83, 715 (1973).
- (47).- Mannoorettonil y Glibert.- Bull. Soc. Chim. Belg. 82, 383, (1973).
- (48).- Ibid; ibid 82, 673 (1973).
- (49).- Ibid; ibid 83, 9 (1974).
- (50).- Ibid; ibid 84, 179 (1975).
- (51).- R. Lecocq, J. Glibert y R. Breckpot.- ibid 80, 563 (1971).
- (52).- Frias Ferrerira, Da Rocha y Glibert; ibid 81, 263 (1972).
- (53).- Ibid; ibid 82, 63 (1973).
- (54).- Ibid; ibid 82, 165 (1973).
- (55).- P. Torres Gómez, A. Guerrero Laverat y O. García Martínez.- Anal. Fis. Quim. 69, 1113 (1973).
- (56).- G. Zurano Hernández, A. Ramírez García, O. García Martínez.- A. Guerrero Laverat.- Anal. Quim. 73, 824 (1977).
- (57).- J. Cano Ruiz, F. Aragón de la Cruz y O. García Martínez.- Anal. Fis. Quim. 56 (B), 31 (1960).

- (58).- F. Albert Cotton y G. Wilkinson.- Advanced Inorganic Chemistry. Third Edition. Interscience Publishers. New York, 1972.
- (59).- N.H. Furman, editor. Standard methods of chemical analysis. 6ª Ed. Vol. 1, pag. 238, D. Van Nostrand. New York 1962.
- (60).- Q. Schwarzenbach. "Las complexonas en el análisis químico". Ediciones Atlas. Madrid. 1958.
- (61).- F. Bermejo Martínez.- "Química Analítica Cuantitativa" 1963.
- (62).- W. Feitknecht y R. Amann.- Helv. Chim. Acta 34, 2266 (1951).
- (63).- V.B. Spivakovski.- Russ J. Inorg. Chem. 13, 913 (1968).
- (64).- G.S. Tereshin y E.N. Beresnev.- Russ. J. Inorg. Chem. 13, 916 (1968).
- (65).- V.B. Spivakovski, L.P. Moisa y G.V. Makoskaya.- Russ J. Inorg. Chem. 15, 1353 (1970).
- (66).- P.M. de Wolff y J.W. Visser.- Inst. Phy. Apl. TNO-TH. Delft. Pays-Bas.
- (67).- Ficha A.S.T.M. 18-259.
- (68).- Ficha A.S.T.M. 14-117.
- (69).- Ficha A.S.T.M. 13-226.
- (70).- Ficha A.S.T.M. 20-179.
- (71).- T. Ito.- Nature. London 164, 755 (1950).
- (72).- Programa X-Ray LSUCRE.
- (73).- Ficha A.S.T.M. 22-124.
- (74).- O.K. Srivastava y E.A. Secco.- Canad. J. Chem. 45, 3204 (1967).
- (75).- P. Ramamurthy y E.A. Secco.- Canad. J. Chem. 48, 2656 (1970).

- (76).- Hüttig y Peter.- Zeitz Anorg. Chem. 189, 183 (1930).
- (77).- Okada, Shiraishi y Watanabe.- J. Chem. Chim. Jap. 51, 129, (1948).
- (78).- Merlin y Teichner C.R. 236, 1892 (1953).
- (79).- Le Van My, G. Perinet y P. Bianco.- Bull. Soc. Chim. Fr. 369 (1966).
- (80).- Lecuir y Lecuir.- C.R. 237, 1415 (1953).
- (81).- V.V. Pechkovskii, N.I. Vorobev y T.V. Ostrovskaya. Russ J. Inorg. Chem. 9, 431 (1964).
- (82).- M. Nehme y S. Teichner.- Bull. Soc. Chim. Fr. 389 (1960).
- (83).- Ficha A.S.T.M. 4-0835
- (84).- Ficha A.S.T.M. 5-0640.
-